

УДК 546.65

УСПЕХИ ХИМИИ ОРГАНОЛАНТАНИДОВ

Бочкарев М. Н., Калинина Г. С., Бочкарев Л. Н.

Обобщены результаты исследований в области синтеза, строения и реакционной способности металлорганических соединений редкоземельных элементов. Приведены данные по их применению на практике.

Библиография — 235 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1362
II. Гидриды	1363
III. Соединения с σ -связью лантанид — углерод	1365
IV. π -Комплексы органолантанидов	1369
V. Соединения со связью Ln — Э	1374
VI. Прочие соединения	1380
VII. Применение органолантанидов	1381

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия металлорганических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) стала интенсивно развиваться после того, как в общих чертах прояснились закономерности образования органических производных d -элементов. В последнее десятилетие в связи с поиском новых высокоэффективных стереоспецифичных и региоселективных катализаторов все большее число исследователей стало обращать внимание на эту малоизученную область. Начиная с 1975 г. активное участие в разработке методов синтеза новых типов металлорганических соединений лантанидов и исследовании их свойств приняли советские химики [1, 2], хотя физико-химические исследования известных циклопентадиенильных комплексов в нашей стране проводились и ранее [3, 4].

Первыми выделенными и надежно охарактеризованными металлорганическими соединениями РЗЭ были циклопентадиенильные комплексы, полученные в середине 50-х годов [5, 6]. Этот тип соединений долго оставался единственным для лантанидов. Однако к настоящему времени синтезированы практически все классы органических производных лантанидов (Ln), известные для переходных металлов, включая гидриды, карбонилы, σ -алкильные и σ -арильные соединения, карбонильные производные, диенильные, аллильные, инденильные, циклооктатетраенильные и другие комплексы. Синтезированы металлорганические производные, содержащие связь Ln—Э, где Э — азот, фосфор, кислород, сера, селен, ртуть, бор, германий, олово, а также комплексы, в которых содержится лантанид в сочетании с молибденом, вольфрамом, кобальтом, марганцем, рением. Получены углеродсодержащие кластеры с непосредственной связью Ln—Ln. Остаются неизвестными, по-видимому, лишь ареновые комплексы лантанидов.

При исследовании свойств металлорганических соединений редкоземельных элементов была обнаружена их высокая каталитическая активность в реакциях полимеризации олефинов и особенно диенов. В последние годы открыты процессы, в которых органолантаниды играют роль активаторов водорода, окиси и двуокиси углерода. Все это свидетельствует о больших потенциальных возможностях производных f -элементов в области катализа.

Главным отличительным фактором, обуславливающим каталитическую активность и другие специфические свойства рассматриваемых

соединений, является наличие полностью или частично заполненного $4f$ -подуровня у атомов лантанидов. Подробное обсуждение особенностей электронного строения комплексов лантанидов и их спектральных характеристик приведено в обзоре [7] и цитируемых в нем работах. Здесь мы отметим лишь основные характеристики, определяющие поведение свободных лантанидов и их органических соединений в химических реакциях.

Все 15 элементов, следующих в таблице Менделеева за барием, являются электроположительными металлами. Их нормальные электродные потенциалы ($+2,522 \div -2,255$ В) близки к потенциалам щелочных металлов. В соответствии с этим органические комплексы лантанидов имеют, как правило, ионную природу и проявляют ярко выраженные свойства льюисовских кислот. Наиболее характерная степень окисления — Ln^{3+} . Лишь три элемента — Sm, Eu и Yb образуют устойчивые двухвалентные производные, хотя состояние Ln^{2+} известно для всех лантанидов [7, 8]. Металлорганические соединения с четырехвалентным металлом Ln^{4+} известны только для церия. Характерная для лантанидов значительная величина ионного радиуса ($0,848 \div 1,061$ Å) обуславливает высокие координационные числа (до 12). Наиболее распространены соединения с восьмикоординированным атомом редкоземельного элемента.

Металлорганическим соединениям лантанидов посвящен ряд обзоров [7, 9–17], сборник [8] и глава одной из книг серии «Методы элементоорганической химии» [18]. Однако информация в этой области нарастает так быстро, что уже сейчас вновь ощущается необходимость в систематизации и обобщенном рассмотрении накопленного материала. В настоящем обзоре мы предприняли попытку по возможности полно рассмотреть достижения химии органических производных РЗЭ в области синтеза и реакционной способности, включая каталитические процессы, за последние 5–7 лет (до 1984 г. и отдельные более поздние работы). Кроме того, приведены данные по синтезу и свойствам фталоцианидных комплексов и алкоголятов лантанидов. С целью построения целостной картины современной металлорганической химии лантанидов в обзор включен ряд более ранних работ, а также некоторые данные по соединениям скандия и иттрия.

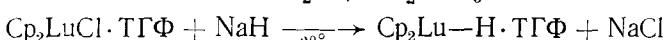
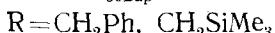
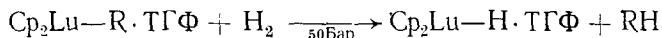
II. ГИДРИДЫ

Гидриды лантанидов состава LnH_2 и LnH_3 легко образуются при насыщении свободных металлов водородом при комнатной температуре [19]. Обычно они выделяются в виде порошков, однако при повышенной температуре удается получить кристаллические образцы. Нагревание гидридов приводит к их разложению на исходные элементы. При этом температура разложения сильно зависит от металла: наименее устойчив CeH_3 (т. разл. 157°), наиболее стабилен LuH_3 (т. разл. 416°). Все гидриды, за исключением ScH_2 , на воздухе быстро окисляются. Вода с заметной скоростью разрушает тригидриды LnH_3 ; дигидриды LnH_2 гидролитически более устойчивы.

Нестабильные гидриды переменного состава LnM_xH_y образуются при насыщении водородом сплавов РЗЭ с различными металлами ($\text{Mg}, \text{Al}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ и др.) [19]. Боргидриды $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ и крайне неустойчивые алюмогидриды $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3$ получаются в реакциях солей LnX_3 с $\text{MM}'\text{H}_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}; \text{M}'=\text{B}, \text{Al}$) [20, 21].

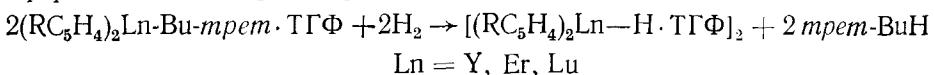
Первое сообщение о синтезе металлорганических комплексов, содержащих связь $\text{Ln}-\text{H}$, появилось в 1974 г. [22]. В нем указывалось, что Cp_3CeCl и Cp_2CeCl_2 ($\text{Cp}=\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$) при взаимодействии с гидридом натрия в кипящем ТГФ дают соответственно Cp_3CeH и Cp_2CeH_2 . Строение этих продуктов подтверждалось данными элементного анализа и ИК-спектроскопии (к колебаниям связи Ce—H отнесены полосы в области 2040 cm^{-1}).

Гидрид лютесия $\text{Cp}_2\text{LuH}\cdot\text{TGF}$ получен двумя способами [23]:



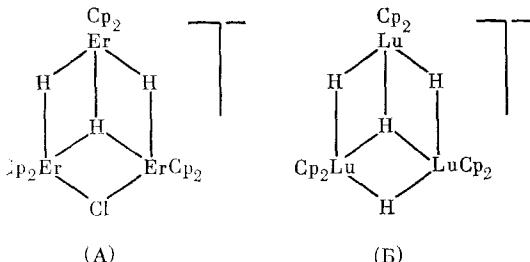
В [23] указано, что $\nu(\text{Lu}-\text{H})$ и $\nu(\text{Lu}-\text{D})$ в ИК-спектрах продукта и его дейтероаналога имеют значения 770, 720 cm^{-1} и 540, 510 cm^{-1} соответственно. Строение гидрида, кроме элементного анализа, подтверждено реакцией с Me_3SiCl , которая дала триметилсилан и Cp_2LuCl .

Применение *трет*-бутильных производных при получении гидридов гидрогенолизом σ -связи $\text{Ln}-\text{R}$ позволило проводить реакцию при атмосферном давлении [24, 25]:



Аналогично синтезированы дейтеропроизводные. К колебаниям $\text{Ln}-\text{H}$ и $\text{Ln}-\text{D}$ в полученных соединениях отнесены полосы в области 1350–1240 и 975–900 cm^{-1} соответственно. Рентгеноструктурный анализ иттриевого $[(\text{MeC}_5\text{H}_4)_2\text{YH}\cdot\text{TGF}]_2$ и самарievого $[(\text{Me}_3\text{C}_5)_2\text{SmH}]_2$ димеров подтвердил наличие мостиковых атомов водорода, хотя их координаты не были точно установлены. Различия в свойствах (ИК-, ПМР-спектры, растворимость) между синтезированным ими лютециевым комплексом и гидридом, описанным в сообщении [23], привели авторов работ [24, 25] к заключению, что последний имеет иное строение.

Димерные гидриды $(\text{Cp}_2\text{LnH}\cdot\text{TGF})_2$ образуются также при термическом разложении тех же *трет*-бутильных комплексов, протекающем при 20–75° по схеме β -гидридного распада [24]. Интересно, что термолиз в присутствии незначительного количества LiCl приводит к образованию иных продуктов. Эрбийевый комплекс дал продукт состава $\{[\text{Cp}_2\text{ErH}]_3\text{Cl}\}\{\text{Li}\cdot(\text{TGF})_4\}$, содержащий, по данным рентгеноструктурного анализа (PCA), трехъядерный анион (A):

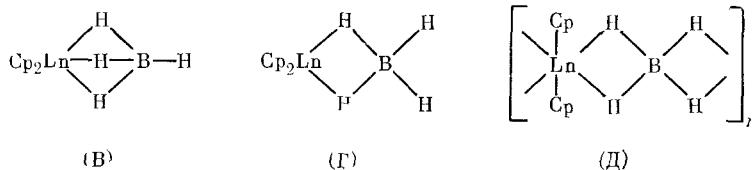


Аналогичный анион (B), свободный от хлора, получен при термолизе $\text{Cp}_2\text{Lu}\text{-Bu-}t\text{-prem}\cdot\text{TGF}$ [24]. Гидридная полоса в ИК-спектрах анионов (A) и (B) обнаруживается в области 1200 cm^{-1} .

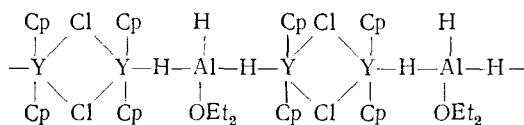
Образование гидрида двухвалентного иттербия $\text{BiC}\equiv\text{CYbH}$ предполагается на начальной стадии реакции атомов Yb , соконденсированных при 77 K с 1-гексином [26]. Этот сложный многостадийный процесс приводит в конечном счете к олигомеру $[(\text{BiC}\equiv\text{C})_3\text{Yb}_2\text{H}]_n$. Самарий в тех же условиях дает продукт, для которого предлагается формула $[(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{SmH}]_n$.

Химические свойства гидридов редкоземельных элементов подобны свойствам органогидридов электроположительных переходных металлов. Они гидролизуются водой и D_2O , давая соответственно H_2 или HD , и легко обменивают водород на атом галогена при взаимодействии с RX ($\text{R}=\text{CCl}_3$, Me , Me_3Si). Гидриды иттрия $[(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{YH}\cdot\text{TGF}]_2$ присоединяют два эквивалента *трет*-бутилизоцианида, давая (по данным PCA) димеры $\{(\text{RC}_5\text{H}_4)_2\text{Y}[\text{C}(\text{H})=\text{N}-\text{Bu-}t\text{-prem}]\}_2$ с мостиковыми формами ионильными группировками [27].

Исследование методами колебательной спектроскопии комплексов $\text{Cp}_2\text{LnBH}_4 \cdot \text{TGF}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$), синтезированных взаимодействием Cp_2LnCl с натрийборогидридом, позволило предположить [28], что при $\text{Ln} = \text{Sm}$ анион является тридентатным лигандом (В). При меньшем размере катиона Ln^{3+} (например, при $\text{Ln} = \text{Yb}$) образуется комплекс с бидентатной борогидридной группой (Г), а удаление координационного ТГФ нагреванием в вакууме приводит к образованию полимерных структур (Д):

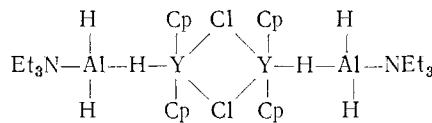


Комплекс состава $(\text{Cp}_2\text{YCl})_2\text{AlH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ получен в реакции AlH_3 с хлоридом дициклопентадиениллитрия [29]. Его рентгеноструктурное исследование показало, что в группе AlH_3 два из трех атомов Н участвуют в образовании межмолекулярных мостиков $\text{Y}-\text{H}-\text{Al}$. Это приводит к формированию олигомерных цепочек, содержащих звенья димера $(\text{Cp}_2\text{YCl})_2$:



Существенный вклад в устойчивость комплекса, очевидно, вносят образующиеся вторичные связи $\text{Cl} \dots \text{Al}$.

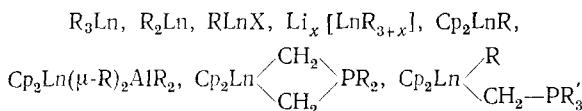
Как показали те же авторы в работе [30], при замене в этом комплексе эфира на более основный триэтиламин мостиковым становится лишь один из трех водородных атомов в AlH_3 . В результате продуктом реакции $[\text{Cp}_2\text{YCl}]_2$ с $\text{AlH}_3 \cdot \text{NEt}_3$ является не полимер, а димер следующего строения:



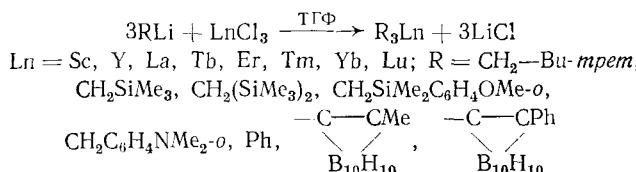
Взаимодействие алюмогидрида лития с Cp_2YCl даёт гидрид $(\text{Cp}_2\text{YH})_2(\text{AlH}_3)_2$, содержащий мостиковые атомы водорода [31].

III. СОЕДИНЕНИЯ С σ -СВЯЗЬЮ ЛАНТАНИД — УГЛЕРОД

Известны следующие основные типы соединений РЗЭ, содержащих σ -связанные органические лиганды:



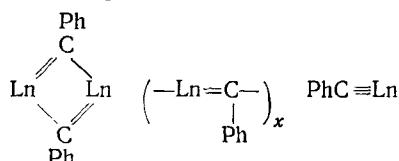
Общим и наиболее удобным методом синтеза комплексов ряда R_3Ln являются реакции алкил- или ариллития с треххлористым лантанидом [32–39]:



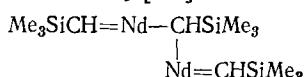
В большинстве случаев продукты содержат координационно-связанный

растворитель ($R_3Ln \cdot 2TG\Phi$). Отмечалось образование $Me_3La \cdot TG\Phi$ [32], однако соединение не выделялось в индивидуальном состоянии.

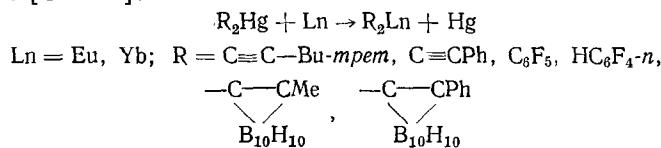
Все комплексы R_3Ln быстро разрушаются при контакте с кислородом и влагой. Их термическая устойчивость определяется характером заместителя R. Алкильные производные разлагаются в интервале температур 50–100°. Еще менее стабильны соединения с $R=CH_2SiMe$, медленно распадающиеся при комнатной температуре [37]. Распад соединения $(Me_3SiCH_2)_3Er \cdot (TG\Phi)_2$ приводит к выделению Me_4Si и образованию полимерного комплекса $[(Me_3SiCH) (Me_4SiCH_2) Er]_x$. Аналогичные результаты были получены при исследовании реакций YCl_3 и $NdCl_3$ с алкиллитиевыми реагентами $LiCH_2Ph$, $LiCH_2C(Me)_2Ph$, $LiCH_2SiMe_3$ [40–43]. В случае бензиллития на начальной стадии предполагается образование комплексов $(PhCH_2)_3Ln$, которые претерпевают быстрый распад с выделением толуола и образованием соединений состава $PhCLn$. По мнению авторов этих работ, продукты могут иметь строение карбеновых или карбиноных металлокомплексов:



Для продукта реакции $NdCl_3$ с $LiCH_2SiMe_3$ предложено строение димера с мостиковой группой $CHSiMe_3$ [42]:



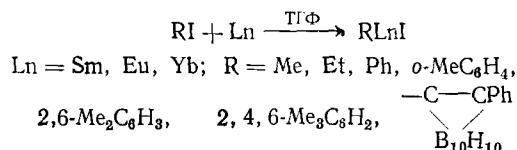
Производные двухвалентных РЗЭ вида R_2Ln известны для европия и иттербия. Большинство из них получено реакцией окислительно-восстановительного переметаллирования между R_2Hg и металлическим лантанидом [44–49]:



Ацетилениды $(RC \equiv C)_2Ln$ могут быть синтезированы, кроме того, непосредственным взаимодействием замещенного ацетилена $RC \equiv CH$ с металлическим РЗЭ в жидким аммиаке [50] или реакцией фенилацетилена с R_2Yb ($R=C_6F_5$, $C \equiv C-Bu-tret$) [49].

Фенилэтильные и карборанильные комплексы разлагаются при нагревании выше 200°. Полифторфенильные производные менее устойчивы и разлагаются с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Судя по условиям протекания и продуктам реакций R_2Yb ($R=C_6F_5$, $n-HC_6F_5$, $C \equiv CPh$) с альдегидами, кетонами [51], Ph_2SnCl , $HgCl_2$, I_2 , C_6F_5COOH и некоторыми комплексами никеля, родия и платины [52], реакционная способность R_2Ln подобна реакционной способности Li- и Mg-органических соединений.

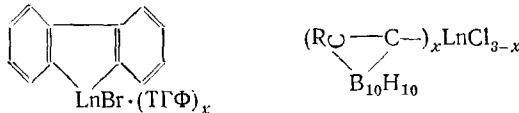
Весьма характерны для лантанидов легко протекающие реакции с алкил- или арилиодидами. В большинстве случаев при этом образуется трудноразделимая смесь R_3Ln , R_2LnI , $RLnI_2$ и LnI_3 . Однако Sm, Eu и Yb в этих условиях дают соединения состава $RLnI$, по свойствам близкие реагентам Гриньяра [53, 54]:



Карборанильные производные $\text{PhC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{LnI}$ (где $\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) получены, кроме того, реакцией фенилкарбораниллития с LnI_2 [54].

Соединения RLnI во многом подобны магнийорганическим соединениям, но в их реакционной способности обнаружены существенные отличия, в частности, при взаимодействии с карбонильными соединениями [55–58] и ненасыщенными углеводородами [59, 60].

В работе [57] отмечается, что Pr, Nd, Gd и Dy реагируют с иодэтаном, давая окрашенные растворы, содержащие комплексы Et_3LnI , однако доказательств их строения не приводится. Напротив, при изучении реакций Ph_3CCl , PhCH_2Cl , PhBr с металлическими Pr, Nd, Gd и Ho установлено [61–63], что эти реакции ведут к образованию соединений трехвалентных лантанидов RLnX_2 . Последние медленно разлагаются при комнатной температуре, давая более сложные органолантаниды и продукты превращения радикалов R^\cdot . Комплекс лантана $\text{Ph}_3\text{ClAlCl}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ получен реакцией трифенилметиллития с $\text{LaCl}_3 \cdot \text{L}$ [64]. Взаимодействие 2,2'-дилитийбифенила и карбораниллития с Ln(Hal)_3 также ведет к образованию соответствующих производных смешанного типа:



$\text{Ln} = \text{Pr, Sm, Ho, Yb}$ [65] $\text{Ln} = \text{La, Tm; R} = \text{Me, Ph}$
 $x = 1, 2$ [39]

В тех случаях, когда в приведенных выше реакциях RLi с $Ln(Hal)_3$, мольное отношение реагентов превышает 3, продуктами являются биметаллические комплексы *ate*-типа:



Фенильные производные $\text{Li}[\text{LnPh}_4]$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}$) выделены в свободном от растворителя виде [32]. Все остальные комплексы содержат донорные лиганды (ТГФ, тетраметилэтилендиамин (ТМЭД), эфир): $[\text{Li}(\text{TGF})_4][\text{LnR}_4]$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{Lu}; \text{R}=2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, *транс*- $\text{Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) [38, 66, 67], $[\text{Li}(\text{TGF})_4][\text{LnClR}_3]$ ($\text{Ln}=\text{Er}, \text{Yb}; \text{R}=\text{=CH}(\text{SiMe}_3)_2$) [38], $[\text{Li}(\text{TMED})_2][\text{LnR}_4]$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}; \text{R}=\text{транс-Bu}, \text{CH}_2\text{SiMe}_3$) [36, 68], $[\text{Li}(\text{TMED})_3][\text{LnMe}_6]$ ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{La-Lu}$) [68, 69].

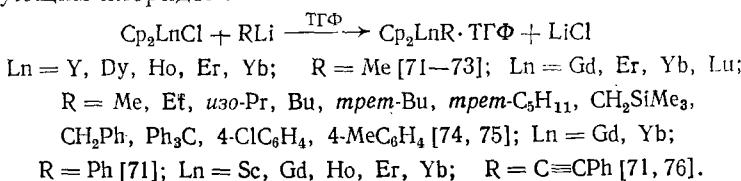
Биметаллические соединения с объемистыми карбонильными заместителями $(\text{MeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10})_3\text{Yb}\cdot\text{TG}\Phi\cdot\text{MeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Li}\cdot(\text{TG}\Phi)_2$ и $\text{Me}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\cdot\text{H}_{10}\text{YbCl}_2\cdot\text{MeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{Li}\cdot2\text{TG}\Phi$ [39], по-видимому, тоже имеют строение *ate*-комплексов.

Алкинильные комплексы $[Li(TG\Phi)_4][Ln(C\equiv C-Bu\text{-}tret)_4]$ ($Ln = Sm, Er, Lu$) образуются при вытеснении изо-бутана из $[Li(TG\Phi)_4][Ln(tret\text{-}Bu)_4]$ трет-бутилацетиленом [70].

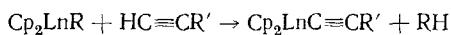
Рентгеноструктурное исследование $[Li(TG\Phi)_4][Lu(2,6-Me_2C_6H_3)_4]$ [66] и $[Li(TG\Phi)_4][Yb\{CH(SiMe_3)_2\}_3Cl]$ [38] показало, что атомы РЭ в этих соединениях имеют тетраэдрическую координацию, а в $[Li(TM\dot{E}D)_3][LnMe_6]$ ($Ln = Ho, Er$) [68] — октаэдрическую.

Все биметаллические комплексы быстро разрушаются на воздухе, но достаточно устойчивы (за исключением эфирата $[Li(Et_2O)_4] \cdot [Lu(CH_2SiMe_3)_4]$) в инертной атмосфере или в вакууме.

Большую группу соединений, содержащих разнообразные σ -связанные лиганды, образуют циклопентадиенильные производные типа Cp_2LnR . Для их синтеза наиболее часто используют реакцию RLi с соответствующим хлоридом.

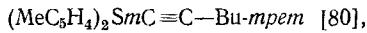
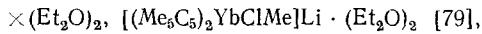
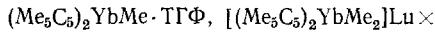
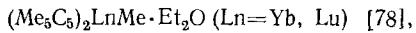


Этинильные производные, кроме того, получают замещением метильной группы в Cp_2LnMe [70] или одной Cp-группы в Cp_3Ln [77] ацетиленами:



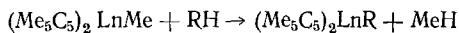
$\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Er}, \text{Yb}; \text{R} = \text{Me}, \eta^5\text{-Cp}, \text{R}' = \text{Bu}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{Ph, ферроценил.}$

С использованием тех же реакций синтезированы комплексы с метилцикlopентадиенильными кольцами:



В зависимости от характера R и способа выделения, комплексы могут содержать растворитель или быть несольватированными. Заместители R в большинстве из комплексов являются мостиковыми, что обуславливает димерную форму этих соединений. В случае объемистых заместителей, как показал PCA комплексов $\text{Cp}_2\text{Ln}-\text{Bu-}t\text{-пред}\cdot\text{TGF}$ [82], $\text{Cp}_2\text{LuCH}_2\text{SiMe}_3\cdot\text{TGF}$ и $\text{Cp}_2\text{LuC}_6\text{H}_4\text{Me-4}$ [74], соединения мономерны.

При исследовании реакционной способности этих комплексов на примере $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{LnMe}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) недавно было найдено [83, 84], что метильная группа, связанная с металлом, легко вытесняется не только ацетиленами, но и углеводородами, не содержащими активированных C—H-связей:



$\text{R} = \text{Me, Et, Pr, Ph, CH}_2\text{SiMe}_3, \text{C}_6\text{H}_4\text{N}$

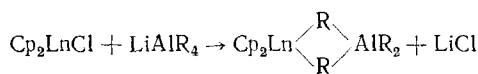
Производное двухвалентного лантанида $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sm}$ при взаимодействии с дифенилацетиленом дает продукт присоединения $(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{Sm}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ [25].

σ -Комплексы с Ln^{+4} известны для церия: Cp_3CeR , $(\text{Ind})_2\text{CeR}_2$ ($\text{Ind} = \text{инденил; R=Me, Et, Ph, CH}_2\text{Ph, COPh}$) [85].

В последнее время по реакции RLi с хлоридом $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{LuCl}\cdot\text{TGF}$ получены первые циклооктатетраенильные комплексы с σ -присоединенными лигандами $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)\cdot(\text{TGF})_2$ и $(\text{C}_8\text{H}_8)\text{Lu}\cdot(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2\text{-o})\cdot\text{TGF}$ [86].

Биметаллические производные лантанидов $\text{Cp}_2\text{Ln}\begin{array}{c} \diagup \\ \text{R} \\ \diagdown \end{array}\text{AIR}_2$ с мостико-

выми алкильными группами образуются при взаимодействии цикlopentадиенильных хлоридов РЗЭ с тетраалкилалюминатом лития [72, 87, 88]:



$\text{R} = \text{Me, Et}$

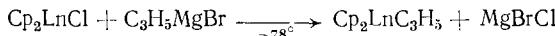
Наличие мостиковых алкильных групп подтверждено рентгеноструктурным анализом соединения иттербия $\text{Cp}_2\text{Yb}(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ [88].

Цвиттер-ионные комплексы лантанидов $\text{Ln}\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array}\right]_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd, Ho, Er, Lu; R=Me, }t\text{-пред-Bu}$) [89, 90], $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{Cl})\cdot\text{CH}_2\text{PPh}_3$ [90], $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{R})\text{CH}_2\text{PPh}_3$ ($\text{R}=t\text{-пред-Bu, CH}_2\text{SiMe}_3$), $\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{Bu-}t\text{-пред})\text{CH}(\text{SiMe}_3)\text{PMe}_3$ [91] получены реакциями илидов CH_2PR_3 с хлорпроизводными РЗЭ LnCl_3 и Cp_2LnCl .

IV. π -КОМПЛЕКСЫ ОРГАНОЛАНТАНИДОВ

1. Комплексы с алкенами и алкинами

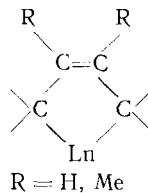
Подобно соединениям d -металлов, производные лантанидов способны образовывать устойчивые π -комpleксы с алкенами и алкинами. Аллильные производные самария, гольмия и эрбия получены через реактив Гриньара [92]:



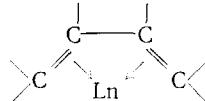
Тем же методом ранее был синтезирован скандиевый комплекс $\text{Cp}_2\text{ScC}_3\text{H}_5$ [76].

Аллильные комплексы — легко окисляющиеся и гидролизирующиеся вещества. Их ИК-спектры содержат полосу поглощения с частотой 1533 см^{-1} , характерную для делокализованной C—C-связи в аллильном фрагменте.

При соконденсации паров лантанида и 1,3-бутадиена или 2,3-диметил-1,3-бутадиена при -196° получены твердые разлагающиеся на воздухе вещества состава $\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_6)_3$ и $\text{Ln}(\text{Me}_2\text{C}_4\text{H}_4)_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Er}$) [93]. Их строение точно не установлено. Судя по продуктам гидролиза, основным из которых является 2-бутилен, соединения содержат диалкильные группы:



Однако в таком случае следует допустить, что металл в комплексах имеет степень окисления +4 для LnR_2 и +6 для LnR_3 , а это представляется мало вероятным. В качестве альтернативы авторы предлагают π -диенильную группировку с формально нуль-валентным металлом:



По-видимому, аналогичные по природе комплексы образуются при соконденсации паров редкоземельных металлов с дизамещенными ацетиленами $\text{RC}\equiv\text{CR}$ [94]. Высокий молекулярный вес комплексов свидетельствует об их олигомерном строении.

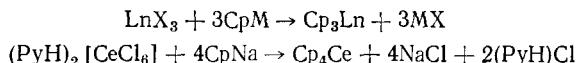
Более определенные структурные данные получены для 2,4-диметилпентадиенильного комплекса неодима $(\text{C}_7\text{H}_{11})_3\text{Nd}$, синтезированного по реакции NdCl_3 с 2,4-диметилпентадиенильным анионом [95]. По данным РСА, атом Nd окружен тремя диенильными группами. Атомы пентадиенильной цепочки имеют расположение, близкое к планарному. При этом длины связей $\text{Nd}-\text{C}^{1(5)}$ ($2,801(9)\text{\AA}$) и $\text{Nd}-\text{C}^3$ ($2,749(10)\text{\AA}$) укорочены по сравнению с длинами связей $\text{Nd}-\text{C}^{2(4)}$ ($2,855(8)\text{\AA}$), что отражает различие величин зарядовой плотности на атомах C в разных положениях и свидетельствует о существенно ионной природе связи металл — углерод.

2. Циклопентадиенильные производные

Соединения с циклопентадиенильными заместителями относятся к числу наиболее изученных органических производных редкоземельных металлов. В настоящее время известны следующие основные типы комплексов: $\text{Cp}_2\text{Ln}(\text{Ln}=\text{Sm, Eu, Yb})$; $\text{Cp}_3\text{Ln}(\text{Ln}=\text{La-Lu})$; Cp_4Ce , Cp_3CeX и Cp_2CeX_2 ; Cp_2LnX , CpLnX_2 , $(\text{Cp}_2\text{LnX}_2)\text{M}$, Cp_2LnR и $(\text{Cp}_2\text{LnR}_2)\text{M}(\text{Ln} =$

=La—Lu, M=Li, Al). Последние две группы содержат σ -связь Ln—C и рассмотрены выше в гл. III.

Наиболее общим методом синтеза цикlopентадиенильных соединений, включая Cp₂Ce, является взаимодействие цикlopентадиенидов щелочных металлов или магния с солями LnX₃ [96—98]:

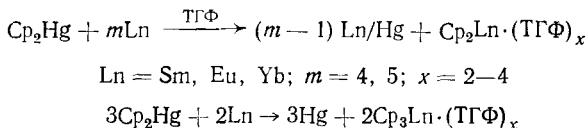


Следует, однако, отметить, что в работе [99] опровергается возможность получения Cp₄Ce по приведенной выше реакции и показано, что этот путь ведет к Cp₃Ce. Подвергаются также сомнению работы по синтезу Cp₃CeX, флуоренильных и циклогептатриенильных производных Ce(IV) [99].

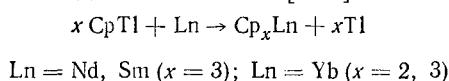
Трицикlopентадиенилпрометий получен при использовании Cp₂Be в качестве донора Cp-групп [100]. Продукты, как правило, содержат молекулы координационно связанного с атомом лантанида донорного растворителя, в среде которого проводятся эти реакции. Свободные от растворителя комплексы получаются при возгонке продуктов или при осторожном их нагревании в вакууме (Ln=Eu) [101], а также при проведении синтезов в бензоле или эфире.

Комплексы с двухвалентным атомом Ln получали в случае европия и иттербия прямой реакцией цикlopентадиена с соответствующим металлом в жидком аммиаке [102] или восстановлением Cp₂LnCl до Cp₂Ln натрием или иттербием в ТГФ [103].

Предложен метод синтеза цикlopентадиенильных комплексов РЗЭ, основанный на реакции окислительно-восстановительного переметаллирования между Cp₂Hg и лантанидами [104—106]. В зависимости от соотношения реагентов и природы лантанида могут быть получены производные Ln²⁺ и Ln³⁺ с выходом 30—60%:



Более удобна в препаративном отношении реакция металлических лантанидов с цикlopентадиенилталлием [107]:



Как показали авторы этой работы, при синтезе Cp₂Yb первоначально образуется Cp₃Yb, однако Yb³⁺ далее быстро восстанавливается до Yb²⁺.

Соконденсацией паров металла и лиганда при -120° получен первый растворимый комплекс двухвалентного самария (Me_5C_5)₂Sm⁺·(TGF)₂ [108].

Все цикlopентадиенильные производные РЗЭ, включая галогенпроизводные и биметаллические комплексы, представляют собой твердые вещества (т. пл. 250—400°), чрезвычайно чувствительные к влаге и кислороду (устойчивы лишь комплексы Ce⁴⁺). При нагревании в вакууме они возгоняются (за исключением разлагающегося Cp₃Eu и нелетучих биметаллических соединений) в интервале температур 150—250° и при давлении 10⁻³ мм рт. ст. Незамещенные Cp₃Ln плохо растворимы в алканах и ароматических углеводородах, но хорошо растворимы в ТГФ, пиридине и других донорных растворителях. Введение алкильных групп в Cp-кольца приводит к повышению летучести и растворимости комплексов. В настоящее время структурно исследовано более 20 соединений этого ряда: (Cp₃Pr)_n [109], (Cp₃Sm)_n [110], (Cp₃Sc)₂ [111], [(Me₅C₅H₄)₃Nd]₄ [112], Cp₃Pr·CNC₆H₁₁ [113], Cp₃Gd·TGF [96], (Cp₃Yb)₂·NC₆H₅N [114], (Me₅C₅)₂Sm⁺·(TGF)₂ [108], (Me₅C₅)₂Yb⁺·(C₅H₅N)₂ [115], (Me₅C₅H₄)₂Yb⁺·TGF [116], (Me₅C₅)₂Yb⁺·TGF·(PhMe)_{1/2} [117], (Me₅SiC₅H₄)₂Yb⁺·(TGF)₂ [118], Cp₂Yb·ДМЭ [119] (структурно

исследованные комплексы типа Cp_2LnCl и $(Cp_2LnCl_2)M$ рассмотрены ниже).

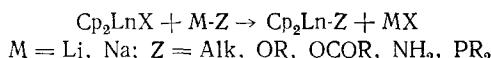
Данные рентгеноструктурного анализа, колебательной и электронной спектроскопии, измерения магнитной восприимчивости свидетельствуют о том, что связь цикlopентадиенильных колец с атомом лантанида имеет ионный характер [7, 120, 121]. Наиболее характерным химическим свойством соединений Cp_xLn ($x=2, 3$), кроме их гидролитической и окислительной нестабильности, является ярко выраженная склонность к образованию комплексов типа $Cp_3Ln \cdot L$ с основаниями Льюиса, например NH_3 , TGF , DME , R_3P и т. п. [7, 115, 122, 123]. При этом менее основные лиганды вытесняются более основными.

Интересно, что $Me_2PCH_2PM_2$ является монодентатным лигандром в комплексе $(MeC_5H_4)_2YbCl \cdot Me_2PCH_2PM_2$, в отличие от бидентатного $Me_2PCH_2CH_2PM_2$ в координационном полимере $[(MeC_5H_4)_2Yb \cdot Me_2PCH_2CH_2PM_2]_n$ [124]. Роль электронодоноров могут играть также CO - и NO -группы пиррозилкарбонильных комплексов переходных металлов типа $[(MeC_5H_4)Mn(CO)NO]_2$, $Me_2Sn[Mn(CO)_5]_2$ [125–127]. Образующиеся при этом аддукты исследованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.

Цикlopентадиенильные кольца в Cp_3Ln легко отщепляются в реакциях с протонсодержащими реагентами (HCl , HCN) [16, 123] и со-лями металлов ($FeCl_3$, $LnCl_3$) [7, 16], что приводит к производным типа Cp_2LnX . Фрагментация Cp -производных РЗЭ под воздействием электронного удара также начинается с отщепления Cp -кольца [3, 128]. Энергия связи катионов Ln^{3+} с цикlopентадиенильными кольцами находится в интервале 45–78 ккал/моль [128, 129].

Комплексы вида Cp_2LnX легко получаются также в реакциях $LnCl_3$ с цикlopентадиенидами щелочных металлов [16] или таллия [28] (соотношение 1 : 2). Долгое время среди них отсутствовали производные La , Ce и Pr . Однако использование в качестве лиганда триметилен-1,1-бис-цикlopентадиенила или Me_3Si -замещенных Cp -колец позволило получить галогенсодержащие комплексы и этих металлов [81, 97]. Те же методы, т. е. реакции Cp_3Ln с $LnCl_3$ и HCl или $LnCl_3$ с $CpNa$, применяются для синтеза моноцикlopентадиенильных соединений $CpLnCl_2$ [130]. Донором Cp -групп может быть и дицикlopентадиенилрутуть [106].

По физическим свойствам галогенопроизводные близки соединениям ряда Cp_3Ln . Их реакционная способность определяется наличием подвижного аниона X , который может быть легко замещен на другую функциональную группу при взаимодействии с соответствующим производным щелочного металла:

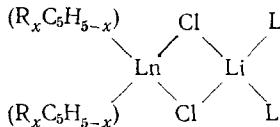


Подробнее эти реакции рассматриваются в других разделах обзора. Для церия известны комплексы Cp_3CeCl и Cp_3CeCl_2 (синтезированные реакциями $(PyH)_2CeCl_6$ с $CpNa$) [7] и их производные Cp_3CeZ [131, 132], полученные подобно комплексам Cp_2LnZ .

В последние годы основное внимание при исследовании производных ряда Cp_2LnX (как и других цикlopентадиенильных комплексов РЗЭ) уделялось установлению их строения методом РСА. Найдено, что атомы металла в $CpErCl_2 \cdot (TGF)_3$ [133], $(MeC_5H_4)_2YbSCSNEt_2$ [134], $(MeC_5H_4)_2YbCl \cdot Me_2PCH_2PM_2$ [124] и $\{[(Me_3Si)_2C_5H_3]_2LnCl\}_2$ ($Ln = Sc, Pr, Yb$) [97], подобно ранее изученным димерам $\{(MeC_5H_4)_2YbCl\}_2$ [135] и $(Cp_2ScCl)_2$ [136], имеют искаженную тетраэдрическую координацию.

Отличительной особенностью цикlopентадиенильных комплексов РЗЭ является склонность к образованию биметаллических комплексов типа $[Cp_2LnCl_2]Li \cdot (TGF)_2$ [16, 97, 137–139]. Эти соединения, по-видимому, образуются на промежуточных стадиях во всех реакциях $LnCl_3$ с цикlopентадиенидами щелочных металлов. При соотношении

реагентов 1 : 2 они становятся конечными продуктами и могут быть выделены с высоким выходом. Рентгеноструктурное исследование комплексов $\{[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]_2\text{NdCl}_2\}\text{Li} \cdot (\text{TGF})_2$ [122], $\{(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{YbCl}_2\}\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ [139], $\{(\text{Ph}_2\text{MeSiC}_5\text{H}_4)_2\cdot\text{YbCl}_2\}\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ [139], показало, что атомы Ln и Li в них связаны мостиковыми атомами Cl:



Такое же строение имеют иодный аналог $\{(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{YbI}_2\}\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ и алюминийсодержащий комплекс $\{(\text{Me}_5\text{C}_5)_2\text{YbCl}_2\}\text{AlCl}_2$ [139]. Чаще всего в качестве L в этих комплексах находится TGF или Et₂O, в которых проводятся синтезы. Молекулы этих растворителей легко могут быть замещены другими более сильными основаниями, например ДМЭ, тетраметилэтилендиамином.

Для комплекса $\{(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NdCl}_2\}[\text{Li}(\text{TGF})_4]$, образующегося при взаимодействии $\{(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NdCl}_2\}_2$ с LiCl (TGF)₄ или Me₃SiC₅H₄Li с NdCl₃, авторы [140] предлагают иное строение, характеризующееся наличием аниона $\{(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NdCl}_2\}^-$. В подтверждение этого ими найдено, что угол Cl—Nd—Cl (99,3°), расстояние Nd—Cl (2,668(4) Å) и среднее расстояние Nd—C_{цик} (2,78 Å) в комплексе $\{(\text{Me}_3\text{SiC}_5\text{H}_4)_2\text{NdCl}_2\}[\text{AsPh}_4]$ заметно отличаются от соответствующих величин (82,1°, 2,744 Å и 2,76 Å) в мостиковом соединении $\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3\}_2\text{Nd}(\mu\text{-Cl})_2\text{Li} \cdot (\text{TGF})_2$.

При реакции эквимолярных количеств YbCl₃ и Me₅C₅Li получен моноцикlopентадисильтый комплекс $[\text{Me}_5\text{C}_5\text{YbCl}_3]\text{Li} \cdot \text{TGF}$ [139]. Аналогичное иодное производное $(\text{Me}_5\text{C}_5\text{YbI}_3)\text{Li} \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$ получено взаимодействием металлического иттербия с Me₅C₅I в присутствии LiI [79].

3. Инденильные, флуоренильные и циклогептатриенильные комплексы

К изучению инденильных комплексов РЗЭ впервые обратились Цуци и Гислинг в поисках доказательств участия π -электронов в образовании химической связи [141, 142]. Были получены соединения (C₉H₇)₃Ln·TGF (Ln=La, Sm, Gd, Tb, Dy, Yb) реакцией C₉H₇Na с LnCl₃ в среде TGF. При этом постулировалась, на основании данных спектроскопии ЯМР, ковалентная природа самариевого комплекса. Однако последующее рентгеноструктурное исследование сольватно свободного образца (C₉H₇)₃Sm показало η^5 -координацию инденильных лигантов [143].

Аналогично синтезированы производные церия (C₉H₇)_xCeCl_{4-x} (x=2, 4) [22, 98] и тетрагидроинденильные комплексы (C₉H₁₁)_xLnCl_{3-x} (Ln=La, Nd, Er, x=1, 2) [144].

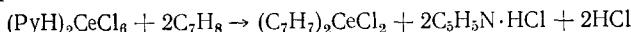
Свойства инденильных комплексов подобны свойствам цикlopентадиенильных соединений, но в отличие от последних они не возгоняются и растворимы в углеводородах.

В ряду флуоренильных производных известны три- и тетрафлуоренильцерий, синтезированные по реакции флуоренилнатрия с (PyH)₂CeCl₆ [145], и биметаллические комплексы (C₁₃H₉)₂LnCl₂Li·(TGF)₂ (Ln=La, Nd, Sm, Ho, Lu) [146, 147]. Последние образуются при взаимодействии C₁₃H₉Li с хлоридами LnCl₃. Анализ ИК- и ПМР-спектров этих комплексов позволил авторам предположить, что флуоренильные остатки в них σ -связаны с атомом Ln, а атомы хлора являются мостиковыми; молекулы TGF координационно связаны с атомом лития.

В работе [148] показано, что добавление UCl₄ к R-циклогептадиениду лития вызывает быстрое образование неустойчивого уранорганического соединения, содержащего в качестве лиганда циклогептатриенильный анион C₇H₆R⁻ (R=H, Me, Bu). Аналогичные комплексы получены с хлоридами гадолиния и эрбия. Предполагается, что ионы π -эле-

ментов, стягивая на себя электронную плотность циклогептадиенильных лигандов, увеличивают тем самым поляризацию С—Н-связей мстиленовых групп и, следовательно, облегчают отщепление протона и образование триенильных лигандов.

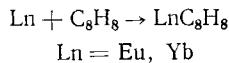
Цериевый комплекс $(C_7H_7)_2CeCl_2$ получен в виде коричневых кристаллов по реакции [149]:



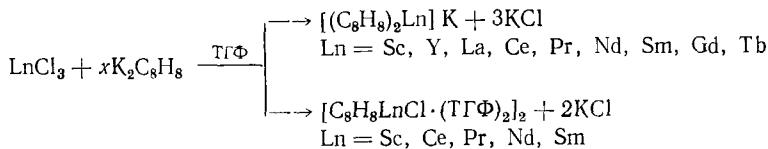
Его строение подтверждено элементным анализом и данными ИК-спектроскопии.

4. Циклооктатетраенильные комплексы

За последние 5 лет эти соединения не являлись объектом исследования; после установления их подобия хорошо изученному «ураноцену» интерес к ним заметно снизился. Соединения лантанидов, содержащие дианион $C_8H_8^{2-}$, могут быть получены непосредственным взаимодействием металла с циклооктатетрасном в жидким аммиаке [150]:



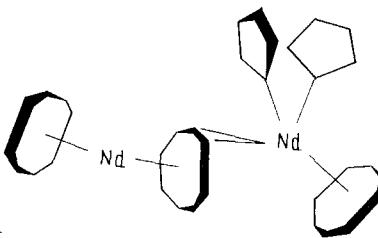
В более универсальном методе используют $K_2C_8H_8$ [151, 152]:



В последнем случае в зависимости от соотношения исходных реагентов образуются биметаллические или хлорсодержащие комплексы. Как показал PCA [153], в цериевом димере $[C_8H_8CeCl \cdot (TGF)_2]_2$ атомы Ce и мостиковые атомы Cl образуют плоский четырехчленный цикл с расстояниями Ce—Cl, равными 2,855(2) и 2,935(2) Å. Атом церия расположен симметрично относительно планарного цикла C_8H_8 . Анион $(C_8H_8)_2Ce^+$ в комплексе $[(C_8H_8)_2 \cdot Ce][K(MeOCH_2CH_2)_2O]$ имеет характерное «ценовое» строение со средним расстоянием Ce—C, равным 2,742(8) Å [154].

Комплекс $(C_8H_8)_2Ce$ выделен в виде черного кристаллического вещества при восстановлении тетраизопропоксицерия триэтилалюминием в присутствии циклооктатетраена [155]. Уменьшение избытка C_8H_8 приводит к образованию комплекса $(C_8H_8)_3Ce_2$, в котором, согласно данным ИК-спектроскопии, содержатся два различных типа C_8H_8 -лигандов. Продукты такой же стехиометрии получены при соконденсации паров лантанида ($Ln=La, Ce, Nd, Er$) и циклооктатетраена при -196° [156, 157]. С помощью РСА неодимового производного $[C_8H_8Nd \cdot (TG\Phi)_2][(C_8H_8)_2Nd]$ показано [157], что кольца C_8H_8 в анионе $(C_8H_8)_2Nd^-$ непараллельны друг другу и удалены от атома Nd на разные расстояния. Катион $[C_8H_8Nd \cdot (TG\Phi)_2]^+$ расположен асимметрично по отношению к анионной группировке, причем два атома C одного из колец C_8H_8 аниона находятся в координационной сфере катионного атома Nd (рисунок). Соответствующие комплексы La, Ce и Er изоструктурны комплексу Nd.

При квантовохимическом расчете аниона $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ce}^-$ найдено [158], что определяющий энергетический вклад вносит взаимодействие $5d$ -орбиталей металла с лигандами, тогда как f -электрон локализован на металле.



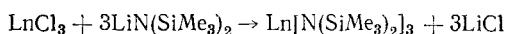
Строение комплекса [C₈H₈Nd(TGF)₂] [(C₈H₈)₂Nd]

Для Sc, Y, Nd, Sm, Ho, Er известны циклопентадиенил-циклооктатетраенильные комплексы C_8H_8LnCp [151, 159]. Для них предполагается «сэндвичевое» строение.

V. СОЕДИНЕНИЯ СО СВЯЗЬЮ Ln—Э

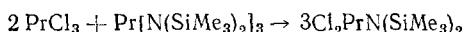
1. Соединения со связью Ln—N

Среди комплексов этого класса известны амидопроизводные $Ln(NR_2)_x$ ($x=2, 3$), Cl_2LnNR_2 , Cp_2LnNR_2 фталоцианины Pc_2Ln , $PcLnH$ и порфирины. Во всех случаях радикалом R в фрагменте NR_2 является триметилсилильная группа. Имеется лишь упоминание об изопропильных амидах $Ln[N(Pr-isoz)_2]_3$ ($Ln=Y, Yb, Nd$) [160] без приведения методов получения и свойств этих соединений. Наиболее изученными являются амидолантаниды, полученные впервые в 1972 г. [161] по реакции:



Двухвалентные производные иттербия и европия образуются при использовании в этом процессе EuI_2 и YbI_2 [162], а также при восстановлении хлорида $ClEu(NR_2)_2$ нафталин-натрием [163].

Для получения смешанных хлорамидных комплексов использовалась весьма характерная для соединений РЭ реакция диспропорционирования [164]:



Этот же продукт и его Nd-аналог получены при гидрохлорировании $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ [164].

Проведено рентгеноструктурное исследование комплексов $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ($Ln=Nd$ [165], Sc, Eu, Yb [166]), $Eu[N(SiMe_3)_2]_2 \cdot (DM\Theta)_2$ [163] и $Yb[N(SiMe_3)_2]_2[Me_2PCH_2CH_2PMc_2]$ [162], которое показало, что в отсутствие координационного лиганда группа $Ln(N\triangleleft)_3$ имеет пирамидальную конфигурацию (атом Ln выходит из плоскости N_3 на $\sim 0,4$ Å). Присоединение лиганда (ДМЭ) приводит к увеличению планарности фрагмента $Ln(N\triangleleft)_3$.

В последнем из перечисленных комплексов обнаружено необычное для подобных соединений взаимодействие между атомом Yb и атомами углерода SiMe₃-группы (расстояние Yb...C равно 3,04 Å, что меньше суммы ковалентного радиуса Yb^{2+} и ван-дер-ваальсового радиуса метильной группы).

Соединения с группой NH₂ у атома лантанида — Cp_2LnNH_2 ($Ln=Er, Yb$) были синтезированы в процессе изучения реакционной способности циклопентадиенильных производных. Они образуются при взаимодействии Cp_2LnCl с амидом натрия [167] и при термолизе амиачных комплексов Cp_3LnNH_3 [168]. Последняя реакция была применена и для получения циклопентадиенил-бис(триметилсилил)амидных комплексов $(Me_3C_5)_2LnN(SiMe_3)_2$ и $Me_3C_5Ln[N(SiMe_3)_2]_2$ ($Ln=Nd, Yb$) [137].

Амиды лантанидов $Ln(NR_2)_3$ — чрезвычайно чувствительные к влаге кристаллические вещества, возгоняющиеся в вакууме при температуре 80—100°. Циклопентадиенильные производные Cp_2LnNR_2 менее летучи. Высокая реакционная способность и относительная доступность делает эти соединения удобным исходным материалом для получения других классов органолантанидов. Так, было найдено, что $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$ ($Ln=Pr, Nd$) в ДМЭ при 20° и 1 атм, экзотермически реагирует с двуокисью углерода, давая комплексы $Ln[N(SiMe_3)_2]_3 \cdot 2CO_2$ [169]. Их строение точно не установлено, но на основании данных ИК-спектроскопии можно заключить, что оно отличается от строения карбаматных комплексов эрбия и иттербия $Ln(OCONR_2)$, полученных взаимодействием LnX_3 с двуокисью углерода и аминами R_2NH [170].

Фталоцианиновые и порфириновые комплексы металлов составляют специфическую группу координационных соединений и обычно не рассматриваются в обзорах и монографиях, посвященных химии металлоорганических соединений. Мы сочли целесообразным коснуться кратко этих соединений, поскольку указанные вещества обладают рядом интересных свойств и сведения о них существенно дополняют представление о возможностях органолантанидов.

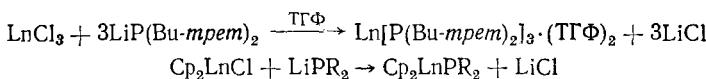
Первыми надежно охарактеризованными фталоцианинами РЗЭ следует, по-видимому, считать комплексы Pc_2LnH ($\text{Pc}=\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$), полученные при взаимодействии ацетатов лантанидов с *o*-фталонитрилом при 280–290° [171, 172]. Этот метод остается практически единственным удобным способом синтеза фталоцианидных соединений, которые могут иметь состав Pc_2LnX , Pc_2Ln , Pc_3Ln_2 . Все они представляют собой устойчивые на воздухе интенсивно окрашенные кристаллические вещества. Интерес к ним особенно увеличился после открытия электрохимизма дифталоцианинов РЗЭ [173]. Установлено [174], что цвет определяется степенью окисления лантанида, входящего в комплекс: $\text{Pc}_2\text{Lu}^{2+}$ — фиолетовый, PcLu^- — синий, Pc_2Lu — зеленый, Pc_2Lu^+ — красно-коричневый.

Рентгеноструктурное исследование Pc_2NdH [175] показало, что атом Nd в нем занимает центральное положение между двумя параллельными фталоцианиновыми лигандами, один из которых имеет форму блюдца, выгнутого в сторону атома Nd. Один лиганд развернут относительно другого на 45° вокруг нормали к их плоскостям. Расстояние Nd—N колеблется от 2,39 до 2,49 Å. Фотоэлектронный спектр этого комплекса [175] свидетельствует о химической эквивалентности всех восьми центральных атомов азота, откуда следует, что подвижный атом водорода не имеет сильной связи ни с одним из них, хотя слабое взаимодействие не исключено.

Порфириновый комплекс — тетрафенилпорфиринацетилацетонат европия был получен (для использования в качестве шифт-реагента) нагреванием $(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3\text{Eu}$ с тетрафенилпорфирином [176]. Соединение хорошо растворяется в органических растворителях, устойчиво к воздействию кислорода и воды. Аналогично получены комплексы Sm, Gd, Er и Yb, а также октаэтилпорфириновые комплексы Eu, Gd, Yb и Lu [177]. Одиночная полоса в фотоэлектронном спектре атомов азота этих соединений свидетельствует об их эквивалентности. Относительно высокое значение энергии этой полосы (398 эВ), по мнению авторов [177], указывает на существенно ковалентный характер связи Ln—N.

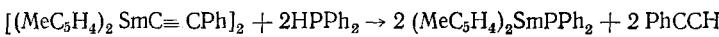
2. Соединения со связью Ln—P

Кроме комплексов, содержащих координационную связь P—Ln (которые рассматриваются в ряду циклопентадиенильных производных), известно лишь небольшое число соединений с группировкой Ln—P. К ним относятся *трис*-фосфиновые соединения $\text{Ln}[\text{P}(\text{Bu-трет})_2]_3 \cdot (\text{TГФ})_2$ ($\text{Ln}=\text{Y}$, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) [178] и производные ряда Cp_2LnPR_2 ($\text{Ln}=\text{Tb}$, Ho, Er, R=трет-Ви [179]; $\text{Ln}=\text{Yb}$, R=цикло- C_6H_{11} [180]). И те и другие получены взаимодействием LiPR_2 с соответствующими хлоридами РЗЭ:



Для получения Cp_2ErP (Ви-трет)₂ использовалась обменная реакция Cp_2ErCl с $\text{Me}_3\text{SiP}(\text{Bu-трет})_2$ [179]. При нагревании *трис*-фосфиновых комплексов в вакууме они теряют сольватный ТГФ, переходя в координационный полимер $\{\text{Ln}[\text{P}(\text{Bu-трет})_2]_3\}_\infty$.

Недавно бис(метилцикlopентадиенил) (дифенилфосфин) самарий был синтезирован гидридным методом [80]:



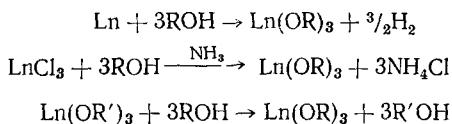
Эта реакция особенно удобна для получения связи металл — гетероэлемент.

Все фосфиновые производные лантанидов — желтые или оранжевые вещества, которые устойчивы в инертной атмосфере, но, как и большинство органолантанидов, чрезвычайно легко гидролизуются на влажном воздухе.

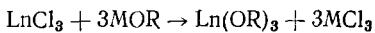
3. Соединения со связью Ln—O, Ln—S, Ln—Se

Наибольшее число публикаций по производным с группировкой Ln—O относится к β -дикетонатам и подобным хелатным комплексам. Этот материал обобщен в недавнем обзоре [15], посвященном Ln—O—C-производным, и не затрагивается в настоящей статье. В число рассматриваемых ниже соединений включены алкоголяты $\text{Ln}(\text{OR})_3$, $\text{Cl}_x\text{Ln}(\text{OR})_{3-x}$, $\text{R}'_x\text{Ln}(\text{OR})_{3-x}$, комплексы ряда $\text{Ln}[\text{M}(\text{OR})_4]_3$, меркаптиды $\text{Ln}(\text{SR})_3$ и их Se-аналоги.

Алкоголяты $\text{Ln}(\text{OR})_3$ сравнительно доступны, обладают заметной летучестью, растворимостью и высокой реакционной способностью, благодаря чему являются удобным материалом для синтеза других производных. Особенно часто используются изопропилаты РЗЭ. Алкоголяты могут быть получены взаимодействием спирта с металлом, LnCl_3 или с другим аллоксидом $\text{Ln}(\text{OR}')_3$ [181]:



Обмен OR/OR' наблюдается также в реакции $\text{Ln}(\text{OR})_3$ с эфирами $\text{CH}_3\text{COOR}'$ ($\text{R}'=\text{Alk, SiMe}_3$) [182]. Более удобной для синтеза трисаллоксидов является реакция LnCl_3 с алкоголятами щелочных металлов (Li, Na):



Предпочтительнее использовать NaOR , так как LiCl лучше, чем NaCl , растворяется в примен器иях растворителях, что затрудняет выделение чистого $\text{Ln}(\text{OR})_3$.

В недавней работе [183] показано, что трис-изопропоксиды скандия, иттрия и лантана достаточно легко получаются прямым электрохимическим методом. Анионное растворение металла осуществляли путем бездиафрагменного электролиза в среде абсолютного спирта с электропроводной добавкой Bu_4NBr ; лучшие результаты получены при использовании переменного тока.

Алкоголяты $\text{Ln}(\text{OR})_3$ могут существовать в форме мономеров и координационных ассоциатов [183], причем степень ассоциации (а следовательно, летучесть и растворимость алкоголятов) определяется природой Ln, объемом R, методом синтеза и техникой выделения продукта. С увеличением разветвленности R степень ассоциации резко уменьшается.

Мономерные феноляты $\text{Ln}(\text{OAr})_3$ (Ar — затрудненный 4-метил-2,6-ди(трет-бутил)фенил, $\text{Ln}=\text{Sc, Y, La, Pr, Nd, Dy, Ho, Yb}$) синтезированы обычным методом, т. е. реакцией NaOAr с LnCl_3 [184]. Для скандиевого производного этого ряда РСА показал, что атомы Sc и O образуют планарную группировку; среднее значение угла $\text{O}-\text{Sc}-\text{O}$ $119,5^\circ$.

Использование LiOAr в реакциях с хлоридами лантанидов при определенной стехиометрии приводит к биметаллическим комплексам с мостиковыми атомами хлора $[\text{Ln}(\text{OAr})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}\cdot(\text{TGF})_2]$ и $[\text{LnCl}(\text{OAr})(\mu\text{-Cl})_2\text{Li}\cdot(\text{TGF})_2]$ [122].

Несимметричный комплекс церия(IV) вида $\text{Cp}_3\text{CeOPr-изо}$ получен с небольшим выходом при взаимодействии тетраизопропоксицерия с Cp_2Mg [155].

Характерной особенностью алкоголятов РЗЭ является их способность к образованию биметаллических комплексов типа $\text{Ln}[\text{M}(\text{OR})_4]_3$,

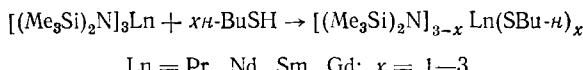
(R=изо-Pr; M=Al, Ga, In, Zr) [15, 185]. Эти продукты обладают хорошей растворимостью и заметной летучестью (перегоняются или возгоняются при 180—200° и 0,1 мм рт. ст.) Они легко образуются при взаимодействии LnCl_3 с KM(OR)₄ или с алкоголятом калия в присутствии соли MCl_3 , а также при простом смешении алкоголятов $\text{Ln}(\text{OR})_3$ и M(OR)_x в спиртовом или тетрагидрофурановом растворе. Последняя реакция подверглась детальному исследованию [185], которое показало, что комплексы могут содержать сольватные молекулы спирта и иметь переменный состав по металлам; при этом растворимость их существенно изменяется.

Изучение взаимодействия PhLnI ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) с кетонами RCOR' показало [58], что в мягких условиях образуются алкоголяты RR'PhCOLnI, которые после гидролиза дают соответствующие спирты. При избытке PhLnI имеет место деоксигенирование образующегося алкоголята; продуктом гидролиза в этом случае является олефин. Следует отметить, что в реакции с хальконом PhLnI присоединяются исключительно в 1,2-положения, тогда как PhLi и PhMgI дают продукты как 1,2-, так и 1,4- присоединения [58].

Первые соединения, содержащие связь Ln—S (тиоацетонатные, тиокарбаматные, тиофосфинатные комплексы и тиофеноляты) были получены в конце 60-х гг. [15, 186]. Методы их получения не имеют принципиальных отличий от методов синтеза кислородных аналогов.

Ряд соединений с замещенными тиофенольными группами общей формулы (изо-PrO)_{3-x}Ln(SAr)_x ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}; \text{Ar}=4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-трет-Ви-C}_6\text{H}_4, 2\text{-Me-4-трет-Ви-C}_6\text{H}_3; x=1, 2, 3$) получены в реакциях триизопропоксидов РЗЭ с соответствующими фенолами при различных соотношениях [187]. Для церия(IV) известны меркаптиды циклопентадиенильных и инденильных комплексов Cp_3CeSR и $(\text{C}_9\text{H}_7)_2\text{Ce}(\text{SR})_2$ [132].

Алкилмеркаптиды РЗЭ получены недавно [188] через амидопроизводные:

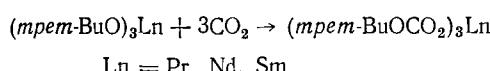


Несимметричные производные ($x=1, 2$) легко образуются также в реакциях диспропорционирования между $(\text{R}_2\text{N})_3\text{Ln}$ и $(\text{n-BuS})_3\text{Ln}$.

Органоселениды РЗЭ вида $(\text{n-BuSe})_3\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) синтезированы в самое последнее время [189] по аналогии с тиопроизводными. Бутилселенид Yb(II) получен в реакции n-BuSeH с $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Yb}$.

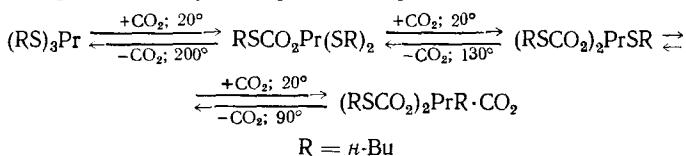
Все симметричные меркаптиды и селеноляты очень чувствительны к действию влаги, практически нерастворимы в органических растворителях и в отличие от алкоголятов нелетучи. Напротив, мономеркаптиды $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{LnSBu-n}$ возгоняются в вакууме при 140—160° и хорошо растворяются в толуоле, ТГФ, гексане.

При изучении активности соединений лантанидов по отношению к малым молекулам было найдено, что алcoxиды, меркаптиды и селениды трехвалентных РЗЭ легко присоединяют три эквивалента двуокиси углерода при нормальных условиях [189, 190]. Присоединение во всех случаях сопровождается внедрением CO_2 по связи Ln—X с образованием карбонатных, тиокарбонатных или сelenокарбонатных структур, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах продуктов интенсивных полос поглощения в области 1530—1580 и 1330—1350 cm^{-1} :



Отличие наблюдается в реакции CO_2 с меркаптидами $(\text{n-BuS})_3\text{Ln}$. Присоединение третьей молекулы двуокиси углерода в этом случае сопровождается появлением в ИК-спектре полосы при 2380 cm^{-1} . Высокое значение частоты этой полосы позволяет предположить, что третья молекула CO_2 присоединяется координационно. Тиокарбонаты легко под-

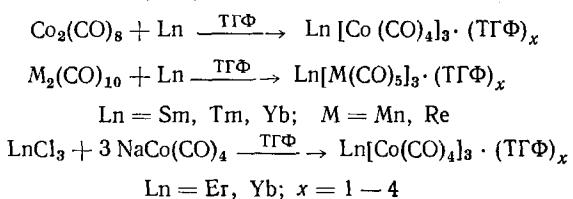
вергаются термическому декарбоксилированию [190]:



Декарбоксилирование карбонатов $(\text{трет-}BuOCO_2)_3Ln$ сопровождается побочными реакциями, что делает процесс необратимым [190].

4. Соединения со связью $Ln-M$

В 1971 г. была опубликована работа [191], где сообщалось что реакция металлического эрбия с $Hg[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ в среде ТГФ приводит к образованию продукта состава $Er[\text{Co}(\text{CO})_4]_3 \cdot (\text{TGF})_x$. Основываясь на данных ИК-спектроскопии, авторы предположили наличие в полученном соединении связи $Er-\text{Co}$. Этот же метод был применен для получения карбонилкобальтовых комплексов $Ln[\text{Co}(\text{CO})_4]_x \cdot (\text{TGF})_y$, ($Ln = Sm, Eu, Tm, Yb; x=2,3; y=3,4$) [192, 193]. Аналогичные продукты, содержащие переменное количество ТГФ, образуются при взаимодействии свободных лантанидов с биядерными карбонилами [194] или галогенидов РЗЭ с анионом $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ [195]:

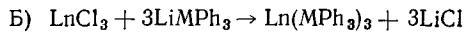
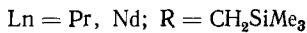
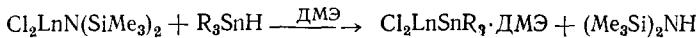
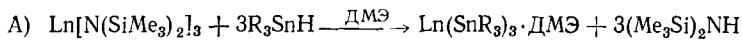


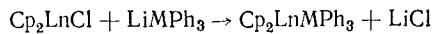
В последней реакции при эквимолярном соотношении реагентов образуются неустойчивые биядерные соединения $Cl_2LnCo(\text{CO})_4$ ($Ln = La, Sm, Dy, Ho, Yb$) [196], $Cl_2SmM(\text{CO})_5$ ($M = Mn, Re$) [197].

Легкое расщепление связей металл — металл и металл — галоген под воздействием металлических РЗЭ отмечалось и ранее [198]. Однако, характеризуя образующиеся в этих реакциях лантанидные комплексы, авторы [198] ограничились указанием на их подобие реактивам Гриньера без уточнения строения.

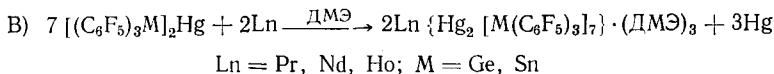
Для всех приведенных выше комплексов РЗЭ с карбонилами металлов на основании методов их получения, реакционной способности и ИК-спектров постулировалось наличие непосредственной связи $Ln-M$. Точное строение одного из этих продуктов — $[CpMo(\text{CO})_3]_3La \cdot (\text{TGF})_6$ — установлено недавно методом РСА [199]. Найдено, что атом La окружен тремя эквивалентными фрагментами $CpMo(\text{CO})_3$, а связь между атомами La и Mo осуществляется через карбонильную группу: Mo—C—O—La. Естественно предположить, что и в полученном ранее эрбивом аналоге $(CpMo(\text{CO})_3)_3Er \cdot (\text{H}_2\text{O})$, [124], и в большинстве других металлкарбонильных комплексов РЗЭ отсутствует прямая связь металла с лантанидом. Это подтверждается структурным исследованием иттербийевых циклопентадиенильных комплексов $(Me_5C_5)_2YbCo(\text{CO})_4 \cdot \text{TGF}$ и $[(Me_5C_5)_2Yb]_2 \cdot [Fe_3(\text{CO})_7(\mu\text{-CO})_4]$ [200, 201], где также установлено наличие карбонильных мостиков.

С наибольшей уверенностью о наличии $Ln-M$ -связи можно говорить в случае производных непереходных металлов. Известны три основных метода получения таких соединений [2, 44, 164, 202—205].



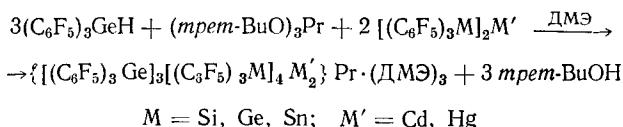


$Ln = Pr, Nd, Gd, Er, Yb; M = Ge, Sn$



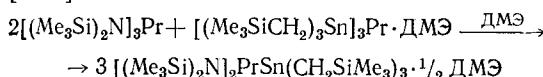
Все три метода (А), (Б) и (В) являются общими и широко используются для синтеза полиядерных соединений, но применительно к производным РЗЭ они имеют ряд ограничений. Так, в реакции Разуваева – Вязанкина (метод (А)) при использовании гидрида германия Ph_3GeH или гидрида триэтилолова имеет место расщепление эфирной группировки растворителя ($DM\mathcal{E}$) и образование алкоголятов состава $(R_3M)_xPr(OCH_2CH_2OMe)_{3-x} \cdot DM\mathcal{E}$ [202]. Соединения, получаемые по методу (Б), содержат трудно отделяемые примеси побочных продуктов (исключение составляют биядерные дицикlopентадиенильные комплексы, которые удалось получить в аналитически чистом состоянии) [203]. Для протекания реакции переметаллирования (метод (В)) необходимо наличие акцепторных заместителей у атома ртути. Полученные этим способом комплексы имеют ионную природу (катион Ln^{3+} и анионные частицы типа $\{(C_6F_5)_3Ge\}_3Hg^-$ и $\{(C_6F_5)_3Ge\}_4Hg^{2-}$) и не содержат, как предполагалось первоначально [204], непосредственной связи $Ln-Ge$. С соединениями, не содержащими акцепторных заместителей $((Et_3Ge)_2Hg$, $(Ph_3Ge)_2Hg$ и $\{(Me_3SiCH_2)_3Sn\}_2Hg$ працеодим не взаимодействует ($100^\circ, 10\text{ ч}$) [205].

Аналогичные ионные комплексы удалось получить, используя метод (А) [206, 207]. Это первый пример синтеза ионных соединений гидридным способом. Реакцию между алcoxидом РЗЭ и гидрогерманом проводят в присутствии акцепторов гермильных анионов $(C_6F_5)_3Ge^-$, образующихся на первой стадии процесса. В качестве таких акцепторов применяют трехъядерные соединения с пентафторфенильными заместителями:

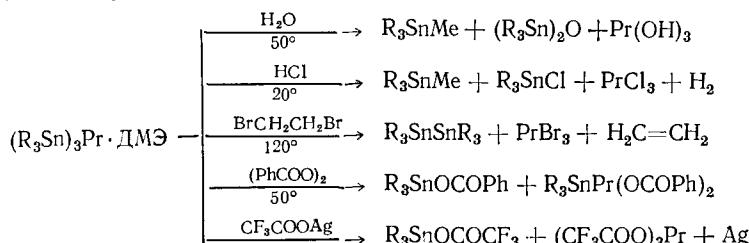


Аналогично реагирует $(C_6F_5)_3SnH$. Бифункциональные гидриды $(C_6F_5)_2GeH_2$ и $(C_6F_5)_2Ge(H)Ge(C_6F_5)_2H$ в этих процессах дают более сложные комплексы с анионами, включающими до 10 атомов германия и ртути [208].

Характерная для производных РЗЭ реакция диспропорционирования позволяет перейти от тризамещенных комплексов к несимметричным продуктам [164]:

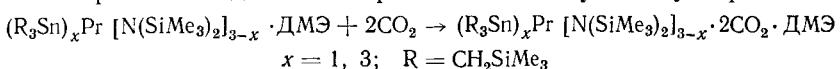


Все соединения с группировкой $Ln-M$ — это неустойчивые на воздухе твердые вещества, плохо растворимые в алифатических и ароматических углеводородах; они плавятся с разложением при нагревании до температуры $>150-200^\circ$. Их реакционная способность изучена в основном на примере $[(Me_3SiCH_2)_3Sn]_3Pr \cdot DM\mathcal{E}$ [202] и $\{(C_6F_5)_3Ge\}_7Hg_2\}Pr \cdot (DM\mathcal{E})_3$ [205]:



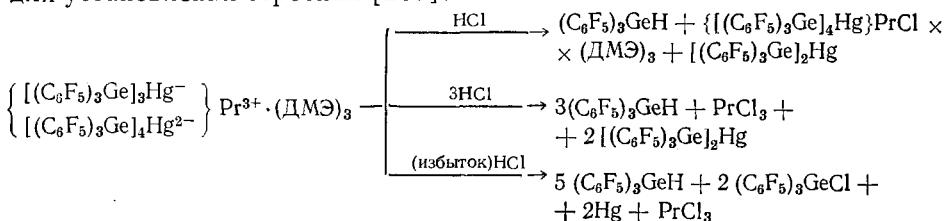
При проведении гидролиза в более мягких условиях (20° , 30 мин) одна связь Sn—Pr сохраняется. Образующийся комплекс $R_3SnPr(OH)_2$, так же как и бензоилоксипроизводное $R_3SnPr(OCOPh)_2$, в отличие от большинства металлорганических соединений РЗЭ, устойчив на воздухе.

Недавно было найдено [169], что станиллантанидные комплексы при 20° и нормальном давлении присоединяют двуокись углерода:



В ИК-спектрах аддуктов содержатся полосы поглощения, характерные для координационно связанного CO_2 (при $2180, 1620, 1520 \text{ см}^{-1}$). Интересно отметить, что гидролиз этих комплексов в зависимости от условий может сопровождаться количественным выделением двуокиси углерода или давать новый CO_2 -содержащий продукт $R_3SnPr(OH)_2 \cdot 2CO_2$.

Гермилмеркураты РЗЭ в сопоставимых условиях двуокись углерода не присоединяют. Их реакции с хлористым водородом использовались для установления строения [205]:

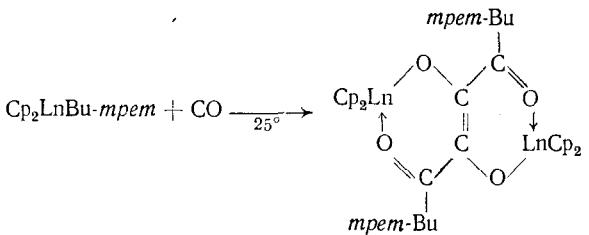


Из приведенных уравнений видно, что в первую очередь разрушаются ионные группировки.

VI. ПРОЧИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Соконденсация паров РЗЭ с CO в аргоновой матрице при 4 К приводит к образованию крайне неустойчивых карбонилов вида $Ln(CO)_x$ ($x=1-6$) [209, 210]. Анализ ИК-спектров этих комплексов показал, что они подобны карбонилам переходных металлов.

Интересный диондиолятный комплекс получен по реакции Cp_2LnBu -трет с избытком окиси углерода [211]. Строение продукта предлагается на основании данных РСА:



Применение пиразол-1-илборатных лигандов нередко позволяет получать необычно высокие координационные числа атомов металлов, например 6 для олова [212]. Взаимодействие KHB ($C_3H_3N_2$)₃ с $LnCl_3 \cdot (H_2O)_x$ в воде приводит к безводным кристаллическим комплексам состава $Ln[HB(C_3H_3N_2)_3]$ ($Ln=Y, La, Ce, Pr, Sm, Gd, Er$) [213]. Из безводного хлорида эрбия в среде ТГФ синтезированы несимметричные комплексы $Cl_2Er[HB(C_3H_3N_2)_3]$ и $ClEr[HB(C_3H_3N_2)_3]_2$.

До недавнего времени в ряду лантанидов были известны лишь галогенидные кластеры типа Er_7I_{10} [214]. Однако в 1982 г. были получены и структурно охарактеризованы первые углеродсодержащие кластеры РЗЭ: $Gd_{10}C_4Cl_{18}$ и $Gd_{10}C_4Cl_{17}$ [215]. Они образуются с общим выходом 90% при нагревании до $800-850^\circ$ стехиометрических количеств $GdCl_3$, Gd и графита. Металлический каркас этих кластеров образован двумя октаэдрами Gd_6 , имеющими общее ребро. Все доступные грани скатаэдров центрированы парными углеродными группами C_2 с расстоя-

нием С—С, равным 1,47 Å, и мостиковыми атомами хлора. Длина связи Gd—Gd лежит в пределах 3,212—4,086 Å для $Gd_{10}C_4Cl_{18}$ и 3,121—4,014 Å для $Gd_{10}C_4Cl_{17}$ (атомный радиус Gd равен 1,79 Å).

VII. ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОЛАНТАНИДОВ

Основной областью использования органических производных лантанидов являются катализитические реакции. Катализитические свойства неорганических соединений РЗЭ известны давно и находят применение в самых разнообразных процессах, таких как крекинг нефти, гидрирование и дегидрирование углеводородов, изомеризация олефинов, дегидратация спиртов, синтез кетонов из спиртов и кислот, крекинг алканов, эмульсионная полимеризация акрилонитрила, производство пилона и др. [8]. Наибольшее значение имеют процессы полимеризации олефинов и диолефинов, в которых катализаторы на основе лантанидов, как правило, обнаруживают большую активность и стереоспецифичность, чем другие катализитические системы.

В середине 60-х годов было обнаружено, что смесь $LnCl_3$ ($Ln=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Er, Yb$) и триалкилалюминия в мягких условиях вызывает полимеризацию бутадиена с преимущественным (>95%) образованием 1,4-*цис*-полибутадиена [216]. Исследования в этом направлении получили большое развитие и к настоящему времени вышли на уровень промышленного использования. Установлено, что стереоспецифическую полимеризацию и сополимеризацию диолефинов кроме указанной смеси катализируют системы $LnCl_3 \cdot xL/R_3Al$ [217—219], октаноат церия/ R_3Al /галоген [220], фосфаты, нафтенаты и карбоксилаты лантанидов в смеси с R_3Al и галогеном [219].

Наибольшей активностью обладают системы на основе «легких» лантанидов — Ce, Pr, Nd. Катализаторы с двухвалентными РЗЭ неактивны. Добавление небольшого количества спирта к бинарной системе $LnCl_3/R_3Al$ заметно увеличивает ее активность без уменьшения стереоспецифичности [221]. Найдено, что в этих условиях образуется новый эффективный катализатор $LnCl_3 \cdot 3ROH/R_3Al$. Быструю и глубокую полимеризацию бутадиена вызывают аллильные комплексы типа $LiLn(C_3H_7)_4$ -диоксан ($Ln=Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$) [8]. В этом случае образуется тоже стереорегулярный 1,4-полимер, но (в отличие от приведенных выше катализаторов) на 80—90% *транс*-строения. 1,4-*транс*-Полимер получается также с эфиратом трибензилнеодима $(PhCH_2)_3Nd \cdot (Et_2O)_3$ [40]. Предполагается, что в полимеризации участвуют все три связи Nd—С с образованием на промежуточных стадиях *трис*-кротильных (или *трис*-изопропенильных) комплексов неодима.

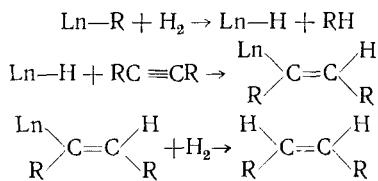
Для полимеризации этилена и его производных применяются системы LnX_3/R_3Al , $LnX_3(LnO)/RLi(RMgX)$, $Ln/Mo_2O_3/Al_2O_3$, $Ln(acac)_3/R_{3-m}AlX_mPPh_3$, LnO/MH [8], $(Me_5C_5)_2Ln \cdot L$, $(Me_5C_5)_2LnMe$ ($Ln=Sm, Eu, Yb, Lu; L=Et_2O, TG\Phi, R_3Al$) [222]. Слабые катализитические свойства обнаружены у катализаторов типа Циглера — Натта, содержащих циклооктатетраенильные комплексы церия $Ce(C_8H_8)_2$, $Ce_2(C_8H_8)_3$, $C_8H_8Ce(O-Pr-изо)_2AlEt_2$. Эффективными гомогенными катализаторами полимеризации этилена являются димерные комплексы $[(RC_5H_4)_2LnMe]_2$ и $(RC_5H_4)_2LnMe_2AlMe_2$ ($Ln=Y, Ho, Er, Yb; R=H, Me, SiMe_3$) [87]. Процессы протекают при 75° и 5 атм с комплексом РЗЭ и при 95° и 33 атм с Al-содержащим катализатором.

Имеется указание [223] о стероспецифической полимеризации фенилацетилена с образованием (80—100%) *цис*-полимера на системах из нафтенатных или фосфонатных комплексов РЗЭ и R_3Al , иногда с добавкой третьего компонента.

Таким образом, во всех катализитических системах РЗЭ, активных в реакциях полимеризации непредельных углеводородов, содержится или образуется на начальных стадиях процесса связь Ln—С. Изучение механизма этих процессов на модельной реакции $(Me_5C_5)_2LuMe \cdot Et_2O$ с пропиленом [78] и термораспада бутильного производного

$(Me_2C_5)_2LuBu$ [224] позволило авторам этих работ предложить общую схему полимеризации на органолантанидных катализаторах. Предполагаются три основных направления реакций с участием групп $Ln-R$: а) внедрение олефина с образованием $Ln-C(O-R)-R$; б) β -гидридный распад $Ln-R$ и последующее внедрение олефина по связи $Ln-H$ с образованием $Ln-C(C-H)-R$; в) β -алкильный распад $Ln-R$ и последующее внедрение олефина по связи $Ln-R'$. Нужно отметить, что при наличии координационно связанного лиганда в молекуле катализатора приведенным стадиям предшествует диссоциация связи $Ln \leftarrow L$ [78, 222]. Такая схема полимеризации олефинов на органических производных РЭ находитсѧ в соответствии с другими данными, например по внедрению CO_2 в олигомерный комплекс $Ln-(CH_2)_x-Me$, приводящему после гидролиза к соответствующим кислотам $Me-(CH_2)_x-COOH$ [219].

Комплексы, образующиеся при соконденсации паров РЭ (Nd, Sm, Er, Yb) и производных ацетилена $RC \equiv CR'$, катализируют гидрирование алканов и алкинов водородом при нормальных условиях [26, 95, 108, 225]. Предлагаемая в работе [26] схема этих реакций включает образование гидрида лантанида на начальной стадии:



Способностью активировать молекулярный водород обладают также комплексы, образующиеся при обработке сплава $SmMg_3$ антраценом в среде ТГФ [226], и сплав $LaNi_5$ [227]. Оба соединения легко поглощают водород, образуя гидриды, а последние в мягких условиях восстанавливают олефины в алканы.

Ярко выраженным катализитическим свойствами обладают соли-РЭ. Например, SmI_2 и YbI_2 катализируют деоксигенирование эпоксидов и сульфоксидов, восстановление альдегидов, превращение алкилгалогенидов в алканы, синтез третичных спиртов из кетонов и RX [228, 229]. Соли трехвалентных лантанидов являются промоторами или катализаторами окисления бензоинов в бензилы [230], образования пиридинина [231], селективного 1,2-восстановления сопряженных кетонов борогидридом натрия [232]. Найдено, что β -нитрозо- α -нафтольяты La , Ce , Pr , Nd и Sm , нанесенные на окись алюминия, катализируют дегидрогалогенирование 3,4-дихлорбутена-1 в хлоропрен [233].

В приведенных выше процессах исходными катализаторами являются неорганические производные, но органолантаниды, по-видимому, образуются во всех случаях в качестве интермедиатов.

Амальгама церия легко реагирует с алкил- и бензилиодидом в среде кетона, давая третичный спирт $H_2C=CHCH_2C(R)(R')OH$ или $PhCH_2C(R)(R')OH$ [234]. Эти реакции демонстрируют препаративные возможности РЭ.

Перспективным является применение органических производных лантанидов в качестве антидетонаторов моторных топлив [8]. Особенно хорошие результаты получены на 2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептадионатах Ce , Pr , Nd , Yb антидетонационные свойства которых выше, чем у тетраэтилсвинца.

β -Дикетонаты и подобные хелатные комплексы РЭ находят также широкое применение в качестве шифт-реагентов в ЯМР-спектроскопии [235].

ЛИТЕРАТУРА

1. Razuvaeu G. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 200, p. 243.
2. Razuvaeu G. A., Bochkarev M. N. Organometal. Chem. Rev., 1981, v. 12, p. 241.
3. Девятых Г. Г., Краснова С. Г., Борисов Г. К., Ларин Н. В., Гайворонский П. Е. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, с. 1063.
4. Борисов Г. К., Краснова С. Г., Девятых Г. Г. Журн. неорг. химии, 1973, т. 18, с. 663.
5. Wilkinson G., Birmingham J. M. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 6210.
6. Birmingham J. M., Wilkinson G. Ibid., 1956, v. 78, p. 42.
7. Marks T. J. Progr. Inorg. Chem., 1978, v. 24, p. 51.
8. Marks T. J., Fischer R. D. Organometallics of the f-Elements. Dordrecht: Reidel, 1979.
9. Cernia E., Mazzei A. Inorg. Chim. Acta, 1974, v. 10, p. 239.
10. Baker E. C., Halstead G. W., Raymond K. N. Struct. and Bond., 1976, B. 25, S. 23.
11. Marks T. J. Adv. Chem. Ser., 1976, v. 150, p. 232.
12. Marks T. J. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 223.
13. Tsutsui M., Ely N., Dubois R. Ibid., 1976, v. 9, p. 217.
14. Hayes R. G., Thomas J. L. Organometal. Chem. Rev., A, 1971, v. 7, p. 1.
15. Mehrotra R. C., Kapoor P. N., Batwara J. M. Coord. Chem. Rev., 1980, v. 31, p. 67.
16. Lappert M. F., Singh A. J. Organometal. Chem., 1982, v. 239, p. 133.
17. Evans W. J. Ibid., 1983, v. 250, p. 217.
18. Вязанкин Н. С., Щелоков Р. Н., Круглая О. А. В кн.: Методы элементоорганической химии. Подгруппа меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца, лантаноиды и актиноиды. М.: Наука, 1974, с. 905.
19. Кост М. Е., Шилов А. Л., Михеева В. И., Успенская С. И., Новоктонов В. И., Миронов К. Е., Абдусаламова А. А., Елисеев А. А., Кузмичева Г. М., Сейфер Г. Б. В кн.: Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевдогалогениды. М.: Наука, 1983, с. 6.
20. Мирсаидов У., Рахимова А., Дымова Т. Н. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1979, т. 15, с. 1585.
21. Кост М. Е., Голованова А. И. Журн. неорг. химии, 1977, т. 22, с. 832.
22. Kapur S., Kalsotra B. L., Multani R. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1974, v. 36, p. 932.
23. Schumann H., Genthe W. J. Organometal. Chem., 1981, v. 213, p. C7.
24. Evans W. J., Meadow J. H., Wayda A. L., Hunter W. E., Atwood J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2015.
25. Evans W. J., Bloom I., Hunter W. E., Atwood J. L. Ibid., 1983, v. 105, p. 1401.
26. Evans W. J., Engerer S. C., Coleson K. M. Ibid., 1981, v. 103, p. 6672.
27. Evans W. J., Meadows J. H., Hunter W. E., Atwood J. L. Organometallics, 1983, v. 2, p. 1252.
28. Marks T. J., Grunkewich G. W. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 1302.
29. Lobkovskii E. B., Soloveichik G. L., Erofeev A. B., Bulychev B. M., Bel'skii V. K. J. Organometal. Chem., 1982, v. 235, p. 151.
30. Lobkovsky E. B., Soloveychik G. L., Bolyachev B. M., Erofeev A. B., Gusev A. I., Kirillova N. I. Ibid., 1983, v. 254, p. 167.
31. Ерофеев А. Б., Соловейчик Г. Л., Булычев Б. М., Полякова В. Б. Коорд. химия, 1983, т. 9, с. 190.
32. Hart F. A., Massey A. G., Saran M. S. J. Organometal. Chem., 1970, v. 21, p. 147.
33. Manzer L. E. Ibid., 1977, v. 135, p. C6.
34. Lappert M. F., Pearce R. Chem. Commun., 1973, p. 126.
35. Barker G. K., Lappert M. F. J. Organometal. Chem., 1974, v. 76, p. C45.
36. Schumann H., Müller J. Ibid., 1978, v. 146, p. C5.
37. Schumann H., Müller J. Ibid., 1979, v. 169, p. C1.
38. Atwood J. L., Hunter W. E., Rogers R. D. Chem. Commun., 1978, p. 140.
39. Bregadze V. I., Koval'chuk N. A., Godovikov N. N., Suleimanov G. Z., Beletskaya I. P. J. Organometal. Chem., 1983, v. 241, p. C13.
40. Чигир Н. Н., Гузман И. Ш., Шараев О. К., Тинякова Е. И. Докл. АН СССР, 1982, т. 263, т. 375.
41. Гузман И. Ш., Чигир Н. Н., Шараев О. К., Бондаренко Г. Н., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1979, т. 249, с. 860.
42. Воллерштейн Е. Л., Яковлев В. А., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Там же, 1980, т. 250, с. 365.
43. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I., Guzman I. Sh., Vollerstein E. L., Chigir N. N., Bondarenko G. N., Sharaev O. K., Yakovlev V. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 201, p. 249.
44. Suleimanov G. Z., Bregadze V. I., Koval'chuk N. A., Beletskaya I. P. Ibid., 1982, v. 235, p. C17.
45. Deacon G. B., Vince D. G. Ibid., 1976, v. 112, p. C1.
46. Deacon G. B., Raverty W. D., Vince D. G. Ibid., 1977, v. 135, p. 103.
47. Deacon G. B., Koplick A. J. Ibid., 1978, v. 146, p. C43.
48. Deacon G. B., Koplick A. J., Rauverly W. D., Vince D. G. Ibid., 1979, v. 182, p. 121.
49. Deacon G. B., Koplick A. J., Tuong T. D. Austral. J. Chem., 1982, v. 35, p. 941.
50. Murphy E., Toogood G. E. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1971, v. 7, p. 755.
51. Deacon G. B., Tuong T. D. J. Organometal. Chem., 1981, v. 205, p. C4.
52. Deacon G. B., Mackinnon P. L., Tuong T. D. Austral. J. Chem., 1983, v. 36, p. 43.
53. Evans D. F., Fazakerley G. V., Phillips R. F. J. Chem. Soc., A, 1971, p. 1931.

54. Suleimanov G. Z., Bregadze V. I., Koval'chuk N. A., Khalilov Kh. S., Beletskaya I. P. J. Organometal. Chem., 1983, v. 255, p. C5.
55. Fukagawa T., Fujiwara Yu., Yoko K., Taniguchi H. Chem. Letters, 1981, p. 1771.
56. Fukagawa T., Fujiwara Y., Taniguchi H. Ibid., 1982, p. 601.
57. Yoko K., Fujiwara Y., Fukagawa T., Taniguchi H. Polyhedron, 1983, v. 2, p. 1101.
58. Сигалов А. Б., Петров Э. С., Рыбакова Л. Ф., Белецкая И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2615.
59. Сигалов А. Б., Рыбакова Л. Ф., Белецкая И. П. Там же, 1983, с. 1208.
60. Сигалов А. Б., Рыбакова Л. Ф., Белецкая И. П. Там же, 1983, с. 1692.
61. Маркевич И. Н., Шараев О. К., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 268, с. 892.
62. Dolgoplosk B. A., Tinyakova E. I., Markevich I. N., Soboleva T. V., Chernenko G. M., Sharraev O. K., Yakovlev V. A. J. Organometal. Chem., 1983, v. 255, p. 71.
63. Яковлев В. А., Воллерштейн Е. Л., Черезова Л. С., Тинякова Е. И., Долгоплоск Б. А. Докл. АН СССР, 1983, т. 268, с. 1422.
64. Campani G., Hart F. A. Inorg. Chim. Acta, 1982, v. 65, p. 1217.
65. Сюткина О. П., Рыбакова Л. Ф., Егорова Е. Н., Сигалов А. Б., Белецкая И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 648.
66. Cotton S. A., Hart F. A., Hursthouse M. B., Welch A. J. Chem. Commun., 1972, p. 1225.
67. Wayda A. L., Evans W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7119.
68. Schumann H., Müller J., Bruncks N., Lauke H., Pickardt J. Organometallics, 1984, v. 3, p. 69.
69. Schumann H., Pickardt J., Bruncks N. Angew. Chem., 1981, B. 93, S. 127.
70. Evans W. J., Wayda A. L. J. Organometal. Chem., 1980, v. 202, p. C6.
71. Ely N. M., Tsutsui M. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 2680.
72. Holton J., Lappert M. F., Ballard D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hunter W. E. Chem. Commun., 1976, p. 480.
73. Holton J., Lappert M. F., Ballard D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hunter W. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, p. 54.
74. Schumann H., Genthe W., Bruncks N., Pickardt J. Organometallics, 1982, v. 1, p. 1194.
75. Qian C., Ye C., Lu H., Li Yu., Zhou J., Ge Yu., Tsutsui M. J. Organometal. Chem., 1983, v. 247, p. 161.
76. Coutts R. S. P., Wailes P. C. Ibid., 1970, v. 25, p. 177.
77. Fischer R. D., Beilang G. Ibid., 1980, v. 191, p. 61.
78. Watson P. L. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 337.
79. Watson P. L. Chem. Commun., 1980, p. 652.
80. Evans W. J., Bloom I., Hunter W. E., Atwood J. L. Organometallics 1983, v. 2, p. 709.
81. John J. N., Tsutsui M. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 1602.
82. Evans W. J., Wayda A. L., Hunter W. E., Atwood J. L. Chem. Commun., 1981, p. 292.
83. Watson P. L. Ibid., 1983, p. 276.
84. Watson P. L. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 6491.
85. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain R. D. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 311.
86. Wayda A. L. Organometallics, 1983, v. 2, p. 565.
87. Ballard D. G. H., Courtis A., Holton J., McMeeking J., Pearce R. Chem. Commun., 1978, p. 994.
88. Holton J., Lappert M., Ballard D. G. H., Pearce R., Atwood J. L., Hunter W. E. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1979, p. 45.
89. Schumann H., Hohmann S. Chem. Ztg., 1976, B. 100, S. 336.
90. Schumann H., Reier F. W. J. Organometal. Chem., 1982, v. 235, p. 287; 1981, v. 209, p. C10.
91. Schumann H., Reier F. W., Detlaff M. Ibid., 1983, v. 255, p. 305.
92. Tsutsui M., Ely N. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3551.
93. Evans W. J., Engerer S. C., Neville A. C. Ibid., 1978, v. 100, p. 331.
94. Evans W. J., Engerer S. C., Piliero P. A., Wayda A. L. Chem. Commun., 1979, p. 1007.
95. Ernst R. D., Cymbaluk T. H. Organometallics, 1982, v. 1, p. 708.
96. Rogers R. D., Bynum R. V., Atwood J. L. J. Organometal. Chem., 1980, v. 192, p. 65.
97. Lappert M. F., Singh A., Atwood J. L., Hunter W. E. Chem. Commun., 1981, p. 1190.
98. Kalsotra B. L., Anand S. P., Multani R. K., Jain B. D. J. Organometal. Chem., 1971, v. 28, p. 87.
99. Deacon G. B., Tuong T. D., Vince D. G. Polyhedron, 1983, v. 2, p. 969.
100. Laubereau P., Burns J. H. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 1091.
101. Tsutsui M., Tokino T., Lorenz D. Z. Naturforsch., 1966, B. 21b, S. 1.
102. Fischer E. O., Fischer H. J. Organometal. Chem., 1965, v. 3, p. 181
103. Calderazzo F., Pappalardo R., Losi S. J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, v. 28, p. 987.
104. Suleimanov G. Z., Rybakova L. F., Nuriev Ya. A., Kurbanov T. Kh., Beletskaya I. P. J. Organometal. Chem., 1982, v. 235, p. C19.
105. Сулейманов Г. З., Курбанов Т. Х., Нуриев Я. А., Рыбакова Л. Ф., Белецкая И. П. Докл. АН СССР, 1982, т. 265, с. 896.
106. Сулейманов Г. З., Нуриев Я. А., Сюткина О. П., Курбанов Т. Х., Белецкая И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1671.
107. Deacon G. B., Koplick A. J., Tuong T. D. Polyhedron, 1982, v. 1, p. 423.
108. Evans W. J., Bloom I. B., Hunter W. E., Atwood J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6507.

109. Hinrichs W., Melzer D., Rehwoldt M., Jahn W., Fischer R. D. J. Organometal. Chem., 1983, v. 251, p. 299.
110. Wong C.-H., Lee T.-Y., Lee Y. T. Acta Cryst., B, 1969, v. 25, p. 2580.
111. Atwood J. L., Smith K. D. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 1488.
112. Burns J. H., Baldwin W. H., Fink F. H. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1916.
113. Burns J. H., Baldwin W. H. J. Organometal. Chem., 1976, v. 120, p. 361.
114. Baker E. C., Raymond K. N. Inorg. Chem., 1977, v. 16, p. 2710.
115. Baker T. D., Andersen R. A., Spenser B., Zalkin A. Ibid., 1982, v. 21, p. 2647.
116. Zinnen H. A., Pluth J. J., Evans W. J. Chem. Commun., 1980, p. 810.
117. Tilley T. D., Andersen R. A., Spenser B., Ruben H., Zalkin A., Templeton D. H. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 2999.
118. Lappert M. F., Yarrow P. I. W., Atwood J. L., Shakir R., Holton J. Chem. Commun., 1980, p. 987.
119. Deacon G. B., Mackinnon P. I., Hambley T. W., Taylor J. C. J. Organometal. Chem., 1983, v. 259, p. 91.
120. Schlesener C. J., Ellis A. B. Organometallics, 1983, v. 2, p. 529.
121. Brittain H. G., Meadows J. H., Evans W. J. Ibid., 1983, v. 2, p. 1661.
122. Lappert M. F., Singh A., Atwood J. L., Hunter W. E. Chem. Commun., 1981, p. 1191.
123. Manastyrskyj S., Dobeck M. Inorg. Chem., 1964, v. 3, p. 1647.
124. Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A. Inorg. Chem., 1983, v. 22, p. 856.
125. Crease A. E., Legzdins P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 1501.
126. Onaka S., Furuchi N. J. Organometal. Chem., 1979, v. 173, p. 77.
127. Onaka S. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 2132.
128. Девятых Г. Г., Гайворонский П. Е., Ларин Н. В., Борисов Г. К., Краснова С. Г., Зюзина Л. Ф. Ж. неорг. химии, 1974, т. 19, с. 972.
129. Девятых Г. Г., Рабинович И. Б., Тельной В. И., Борисов Г. К., Зюзина Л. Ф. Докл. АН СССР, 1974, т. 217, с. 609.
130. Manastyrskyj S., Maginn R. E., Dubeck M. Inorg. Chem., 1963, v. 2, p. 904.
131. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain B. D. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 2265.
132. Kapur S., Kalsotra B. L., Multani R. K. Ibid., 1973, v. 35, p. 3966.
133. Day C. S., Day V. W., Ernst R. D., Vollmer S. H. Organometallics, 1982, v. 1, p. 998.
134. Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A., Templeton D. H. Inorg. Chem., 1982, v. 21, p. 2644.
135. Baker E. C., Brown L. D., Raymond K. N. Ibid., 1975, v. 14, p. 1376.
136. Atwood J. L., Smith K. D. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 2487.
137. Tilley T. D., Andersen R. A. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 3267.
138. Wayda A. L., Evans W. J. Ibid., 1980, v. 19, p. 2190.
139. Watson P. L., Whitney J. F., Harlow R. L. Ibid., 1981, v. 20, p. 3271.
140. Lappert M. F., Singh A., Atwood J. L., Hunter W. E., Zhang H.-M. Chem. Commun., 1983, p. 69.
141. Tsutsui M., Gysling H. J. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 6880.
142. Tsutsui M., Gysling H. J. Ibid., 1969, v. 91, p. 3175.
143. Atwood J. L., Burns J. H., Laubereau P. G. Ibid., 1973, v. 95, p. 1830.
144. Zhang R., Tsutsui M., Yonji Huaxue, 1982, v. 5, p. 350; C. A., 1983, v. 98, 4630.
145. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain B. D. J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, v. 34, p. 2679.
146. Рыбакова Л. Ф., Сигалов А. Б., Сюткина О. П., Егорова Е. Н., Белецкая И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2415.
147. Сигалов А. Б., Рыбакова Л. Ф., Сюткина О. П., Шифрина Р. Р., Богачев Ю. С., Журавлева И. Л., Белецкая И. П. Там же, 1983, с. 918.
148. Miller J. T., Dekock C. W. J. Organometal. Chem., 1981, v. 216, p. 39.
149. Kalsotra B. L., Multani R. K., Jain B. D. Ibid., 1971, v. 31, p. 67.
150. Hayes R. G., Thomas J. L. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 5667.
151. Westerhof A., DeLiege Meijer H. J. J. Organometal. Chem., 1976, v. 116, p. 319.
152. Hodgson K. O., Mares F., Starks D. F., Streitwieser A. J. Amer. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 8650.
153. Hodgson K. O., Raymond K. N. Inorg. Chem., 1972, v. 11, p. 171.
154. Hodgson K. O., Raymond K. N. Ibid., 1972, v. 11, p. 3030.
155. Greco A., Cesca S., Bertolini G. J. Organometal. Chem., 1976, v. 113, p. 321.
156. Ely S. R., Hopkins T. E., Dekock C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1624.
157. Dekock C. W., Ely S. R., Hopkins T. E., Brault M. A. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 625.
158. Clack D. W., Warren K. D. J. Organometal. Chem., 1976, v. 122, p. C28.
159. Jamerson J. D., Masino A. P., Takats J. Ibid., 1974, v. 65, p. C33.
160. Eller P. G., Bradley D. C., Hursthouse M. B., Meek D. W. Coord. Chem. Rev., 1977, v. 24, p. 1.
161. Bradley D. C., Ghota J. S., Hart F. A. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 1021.
162. Tilley T. D., Andersen R. A., Zalkin A. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 3725.
163. Tilley T. D., Zalkin A., Andersen R. A., Templeton D. H. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 551.
164. Федорова Е. А., Калинина Г. С., Бочкарёв М. Н., Разуваев Г. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1187.
165. Andersen R. A., Templeton D. H., Zalkin A. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 2317.
166. Ghota J. S., Hursthouse M. B., Welch A. J. Chem. Commun., 1973, p. 669.
167. Maginn R. E., Manastyrskyj S., Dubeck M. J. Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 672.
168. Fischer E. O., Fischer H. J. Organometal. Chem., 1966, v. 6, p. 141.

169. Bochkarev M. N., Fedorova E. A., Radkov Yu. F., Khorshev S. Ya., Kalinina G. S., Razuvaeve G. A. Ibid., 1983, v. 258, p. C29.
170. Belli Dell'Amico D., Calderazzo F., Marchetti F. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1983, p. 483.
171. Кирин И. С., Москалев П. Н., Макашев Ю. А. Журн. неорг. химии, 1965, т. 10, с. 1951.
172. Кирин И. С., Москалев П. Н., Макашев Ю. А. Там же, 1967, т. 12, с. 707.
173. Москалев П. Н., Кирин И. С. Журн. физ. химии, 1972, т. 46, с. 1778.
174. Chang A. T., Marchon J.-C. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 53, p. L241.
175. Kasuga K., Tsutsui M., Peterson R. C., Tatsumi K., Van Opdenbosch N., Pepe G., Meyer E. F. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4836.
176. Wong C.-P., Venteicher R. F., Horrocks W. D. Ibid., 1974, v. 96, p. 7149.
177. Tatsumi K., Tsutsui M. Ibid., 1980, v. 102, p. 882.
178. Schumann H., Fisch G.-M. Z. Naturforsch., 1979, B, 34b, S. 748.
179. Schumann H., Jarosch H. Z. anorg. allgem. Chem., 1976, B, 426, S. 127.
180. Bielang G., Fischer R. D. J. Organometal. Chem., 1978, v. 161, p. 335.
181. Solanki A. K., Bhandari A. M. Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 1980, v. 10, p. 83.
182. Batwara J. M., Mehrotra R. C. J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, v. 32, p. 411.
183. Козлова Н. И., Турова Н. Я., Туревская Е. И. Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 639.
184. Hutchcock P. B., Lappert M. F., Singh A. Chem. Commun., 1983, p. 1499.
185. Турова Н. Я., Козлова Н. И. Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 653.
186. Masan M., Misra S. N., Kapoor R. N. Ind. J. Chem., 1969, v. 7, p. 519.
187. Gharis K. S., Singh M., Mathur S., Roy R., Sankhino B. S. Synth. React. Inorg. Met.-org. Chem., 1982, v. 12, p. 337.
188. Бочкарев М. Н., Радьков Ю. Ф., Бочкарев Л. Н., Калинина Г. С. В сб.: Химия элементоорганических соединений. Межвуз. сб. Горький: ГГУ, 1983, с. 30.
189. Бочкарев М. Н., Калинина Г. С., Федорова Е. А., Радьков Ю. Ф., Хоршев С. Я., Разуваев Г. А. Тезисы докл. IV Междунар. симп. по гомогенному катализу. Ленинград, 1984, т. 4, с. 44.
190. Бочкарев М. Н., Федорова Е. А., Радьков Ю. Ф., Калинина Г. С., Хоршев С. Я., Разуваев Г. А. Докл. АН СССР, 1984, т. 279, с. 1386.
191. Marianelli R. S., Durney M. T. J. Organometal. Chem., 1971, v. 32, p. C41.
192. Нуриев Я. А., Рыбакова Л. Ф., Пасынский А. А., Сулейманов Г. З., Губин С. П., Белецкая И. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2629.
193. Suleimanov G. Z., Khandozko V. N., Abdullaeva L. T., Shifrina R. R., Khalilov K. S., Kolobova N. E., Beletskaya I. P. Chem. Commun., 1984, p. 191.
194. Сулейманов Г. З., Рыбакова Л. Ф., Абдуллаева Л. Т., Пасынский А. А., Белецкая И. П. Докл. АН СССР, 1983, т. 272, с. 885.
195. Сулейманов Г. З., Рыбакова Л. Ф., Нуриев Я. А., Курбанов Т. Х., Белецкая И. П. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1931.
196. Сулейманов Г. З., Белецкая И. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, с. 381.
197. Белецкая И. П., Сулейманов Г. З., Рыбакова Л. Ф., Сюткина О. П. Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981, с. 1925.
198. Crease A. E., Legzdins P. Chem. Commun., 1973, p. 775.
199. Еременков И. Л., Пасынский А. А., Сулейманов Г. Э., Нуриев Я. А., Белецкая И. П., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2834.
200. Tilley T. D., Andersen R. A. Chem. Commun., 1981, p. 985.
201. Tilley T. D., Andersen R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1772.
202. Razuvaeve G. A., Kalinina G. S., Fedorova E. A. J. Organometal. Chem., 1980, v. 190, p. 157.
203. Schumann H., Cygon M. Ibid., 1978, v. 144, p. C43.
204. Razuvaeve G. A., Bochkarev L. N., Kalinina G. S., Bockharev M. N. Inorg. Chim. Acta, 1977, v. 24, p. L40.
205. Бочкарев Л. Н., Бочкарев М. Н., Калинина Г. С., Разуваев Г. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2589.
206. Bochkarev L. N., Bochkarev M. N., Radkov Yu. F., Kalinina G. S., Razuvaeve G. A. Inorg. Chim. Acta, 1980, v. 45, p. L261.
207. Бочкарев Л. Н., Радьков Ю. Ф., Калинина Г. С., Бочкарев М. Н., Разуваев Г. А. Журн. общ. химии, 1982, т. 52, с. 1381.
208. Бочкарев Л. Н., Радьков Ю. Ф., Калинина Г. С., Бочкарев М. Н., Разуваев Г. А. Там же, 1984, т. 54, с. 598.
209. Slater J. L., DeVore T. C., Calder V. Inorg. Chem., 1973, v. 12, p. 1918.
210. Slater J. L., DeVore T. C., Calder V. Ibid., 1974, v. 13, p. 1808.
211. Evans W. J., Wayda W. E., Hunter W. E., Atwood J. L. Chem. Commun., 1981, p. 706.
212. Nicholson B. K. J. Organometal. Chem., 1984, v. 265, p. 153.
213. Bagnall K. W., Tempest A. C., Takats J., Masino A. P. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 1976, v. 12, p. 555.
214. Berroth K., Mattausch H. J., Simon A. Z. Naturforsch., 1980, B, 35b, S. 626.
215. Warkentin E., Masse R., Simon A. Z. anorg. allgem. Chem., 1982, B, 491, S. 323.
216. Shen C.-C., Kung C.-Y., Chung C.-C., Ou Y.-C. K'o Hsueh T'ung Pao, 1964, v. 4, p. 335; C. A., 1964, v. 61, p. 12091.
217. Монаков Ю. Б. Докл. АН СССР, 1977, т. 234, с. 1125.
218. Рафиков С. Р., Монаков Ю. Б., Марина Н. Г., Дувакина Н. В., Толстиков Г. А., Криконоғов В. П., Нұрмұхаметов Ф. Н., Қовалев Н. Г., Тихомирова Г. А. Авт. свид. СССР 730710 (1980); Бюл. изобр., 1980, № 16, с. 89.

219. Yang J.-H., Tsutsui M., Chen Z., Bergbreiter D. E. *Macromolecules*, 1982, v. 15, p. 230.
220. Throckmorton M. C. *Kautschuk Gummi Kunst.*, 1969, B. 22, S. 293.
221. Yang J., Hu J., Feng S., Pan E., Xie D., Zhong C., Ouyang J. *Sci. Sin.*, 1980, v. 23, p. 734; C. A., 1980, v. 93, 115054 h.
222. Watson P. L., Herskovitz T. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 1983, v. 212, p. 459; C. A., 1983, v. 98, 216047.
223. Shen Z., Yang M., Cai Y., Shi M. *Zhejiang Daxue Xuebao*, 1982, v. 1, p. 186; C. A., 1982, v. 97, 145325.
224. Watson P. L., Roe D. C. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 6471.
225. Evans W. J., Bloom I., Engerer S. C. *J. Catalysis*, 1983, v. 84, p. 468.
226. Imamura H., Tsuchiya S. *Chem. Commun.*, 1981, p. 567.
227. Imamoto T., Mita T., Yokoyama M. *Ibid.*, 1984, p. 163.
228. Girard P., Namy J. L., Kagan H. B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 2693.
229. Soupe J., Danon L., Namy J. L., Kagan H. B. *J. Organometal. Chem.*, 1983, v. 250, p. 227.
230. Girard P., Kagan H. B. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 4513.
231. Forsberg J. H., Balasubramanian T. M., Spaziano V. T. *Chem. Commun.*, 1976, p. 1060.
232. Luche J. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 2226.
233. Пиркес С. Б., Лапицкая А. В., Усов Ю. И., Вайстуб Т. Г., Медокс Л. С. *Координированная химия*, 1982, т. 8, с. 1352.
234. Imamoto T., Hatanaka Y., Tawarayama Y., Yokoyama M. *Tetrahedron Letters*, 1981, v. 22, p. 4987.
235. Mohd S., Nasseer A. J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 1981, v. 43, p. 3197.

Институт химии АН СССР, Горький